

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Ústav pro životní prostředí

Studijní program: Environmentální vědy



Mgr. Kamila Šrédlová

Mechanismus mikrobiální biodegradace polychlorovaných bifenylyů

Mechanism of microbial biodegradation of polychlorinated biphenyls

Disertační práce

Školitel: prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D., DSc.

Praha, 2021

Tato disertační práce byla vytvořena za podpory Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekt č. 522218) a Technologické agentury České republiky – projekt č. TE01010218 (program Centra kompetence) a projekt č. SS02030008 (program Prostředí pro život). Tato práce vznikla také za částečné podpory Centra dynamiky geosféry (UNCE/SCI/006).

Tato disertační práce vznikla ve spolupráci s Mikrobiologickým ústavem Akademie věd České republiky, v. v. i.

Školitel: prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D., DSc.
Ústav pro životní prostředí
Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předkládanou disertační práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne

.....

Kamila Šrédlová

Prezentovaná disertační práce je založená na následujících publikacích, které jsou součástí přílohy:

Publikace 1: Šrédlová, K., Šírová, K., Stella, T., Cajthaml, T. (2021). Degradation products of polychlorinated biphenyls and their *in vitro* transformation by ligninolytic fungi. *Toxics* 9, 81.

Publikace 2: Šrédlová, K., Škrob, Z., Filipová, A., Mašín, P., Holecová, J., Cajthaml, T. (2020). Biodegradation of PCBs in contaminated water using spent oyster mushroom substrate and a trickle-bed bioreactor. *Water Research* 170, 115274.

Publikace 3: Novotný, Č., Šrédlová, K., Cajthaml, T., Hasal, P. Methods for design and bioremediation applications of reactors based on immobilized fungi. *Springer* (kapitola v knize Mycoremediation Protocols, v recenzním řízení).

Publikace 4: Šrédlová, K., Cajthaml, T. Recent advances in PCB removal from historically contaminated environmental matrices (odesláno ve formě manuskriptu do *Chemosphere*).

Deklarace spolupráce na odborných publikacích

Jménem dalších spoluautorů prohlašuji, že Mgr. Kamila Šrédlová významně přispěla ke vzniku **publikace 1**, a to provedením většiny experimentů, vyhodnocením dat a přípravou manuskriptu (75 %).

Jménem dalších spoluautorů prohlašuji, že Mgr. Kamila Šrédlová významně přispěla ke vzniku **publikace 2**, a to podílem na provedení experimentální části práce a vyhodnocení dat a dále přípravou manuskriptu (65 %).

Jménem dalších spoluautorů prohlašuji, že Mgr. Kamila Šrédlová významně přispěla ke vzniku **publikace 3**, a to částečnou přípravou manuskriptu (35 %).

Jménem dalších spoluautorů prohlašuji, že Mgr. Kamila Šrédlová významně přispěla ke vzniku **publikace 4**, a to přípravou podkladů a podílem na přípravě manuskriptu (70 %).

Abstrakt

Polychlorované bifenyly (PCB) jsou chlorované organické sloučeniny, které patří mezi persistentní organické polutanty. Jejich výskyt v životním prostředí je nežádoucí vzhledem k jejich toxicitě – působí mj. mutagenně a karcinogenně a také negativně ovlivňují hormonální soustavu. PCB byly během 20. století vyráběny v řadě zemí a hojně používány díky svým výhodným fyzikálně-chemickým a technickým vlastnostem. Převážná většina PCB sloužila jako izolační a teplonosné kapaliny v elektrických zařízeních, používaly se však také v řadě otevřených aplikací. Přestože byla výroba PCB na konci 20. století zakázána, rozsáhlá kontaminace, k níž během jejich používání došlo, v životním prostředí nadále setrvává. Kromě toho jsou PCB i v dnešní době do životního prostředí emitovány z některých průmyslových aktivit.

Vzhledem ke stabilitě PCB dochází k jejich rozkladu v životním prostředí velmi pomalu. Tato disertační práce je zaměřena na studium biodegradace PCB ligninolytickými houbami, které patří k jedněm z mála organismů schopných jejich efektivního rozkladu. V rámci práce byl studován mechanismus degradace vybraných transformačních produktů PCB *in vitro* s identifikací vzniklých intermediátů. Lakáza, enzym produkovaný hlívou ústříčnou (kmen *Pleurotus ostreatus* 3004), byla schopna degradovat hydroxylované PCB. Chlorované benzylalkoholy byly enzymy přítomnými v extracelulární tekutině tohoto kmene transformovány na příslušné chlorované benzaldehydy. Extracelulární peroxidázy kmene *Irpex lacteus* 617/93 byly schopny další transformace chlorovaných benzaldehydů. V rámci práce byl dále zkoumán potenciál tzv. vyplozeného substrátu kmene *P. ostreatus* KRYOS odstraňovat PCB z vodných matric. Tento odpadní materiál, který produkují komerční pěstírny hlívy ústříčné, lze využít jako nosný substrát a inokulum daného houbového kmene. Z podzemní vody kontaminované PCB (celkem 4000 litrů) bylo v pilotním uspořádání odstraněno 82, 80, 65 a 30–50 % di-, tri-, tetra- a pentachlorovaných PCB. Jako degradační produkty byly detekovány chlorbenzoové kyseliny. Akutní toxicita byla v průběhu experimentu hodnocena prostřednictvím testu inhibice bioluminiscence bakterie *Aliivibrio fischeri*.

Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are chlorinated organic compounds, which belong to persistent organic pollutants and exhibit various modes of toxic action, including mutagenicity, carcinogenicity, and endocrine disruption. PCBs were manufactured during the 20th century in many countries and extensively used due to their advantageous physicochemical properties. PCBs mostly served as insulating liquids in electrical equipment; however, they were also utilized in many open applications. Despite the worldwide ban on PCB manufacture imposed at the end of the 20th century, the contamination of the environment persists to this day as a result of their recalcitrance. Moreover, PCBs are still being inadvertently produced during many industrial activities.

Because of their stability, the breakdown of PCBs in nature is extremely slow. This dissertation thesis focuses on the study of PCB biodegradation by ligninolytic fungi. This group of microorganisms belongs to the most promising, especially in regard to the degradation of organic pollutants. The biodegradation mechanism of PCBs was studied *in vitro*, including the identification of degradation intermediates. Laccase, an enzyme expressed by the oyster mushroom (strain *Pleurotus ostreatus* 3004), was able to degrade hydroxylated PCBs. In addition, chlorinated benzylalcohols were transformed to corresponding chlorobenzaldehydes by the extracellular enzymes produced by this fungal strain. The chlorobenzaldehydes were transformed further by extracellular peroxidases produced by the strain *Irpex lacteus* 617/93. Furthermore, a part of the dissertation thesis involves the evaluation of the potential of utilizing spent oyster mushroom substrate to remove PCBs from historically contaminated groundwater. This waste material is produced and disposed of by commercial mushroom farms, but it can be repurposed as inoculum for bioremediation applications. In a pilot-scale setup, the spent substrate was able to remove 82, 80, 65, and 30–50% of di-, tri-, tetra-, and pentachlorinated PCBs, respectively, from groundwater (4000 liters). Chlorobenzoic acids were detected as intermediates. Acute toxicity was evaluated using the bioluminescence inhibition test with *Aliivibrio fischeri*.

Obsah

Abstrakt	3
Abstract	4
Seznam zkratk	7
1 Úvod	8
2 Polychlorované bifenyly	10
2.1 Zdroje PCB v životním prostředí	11
2.2 Osud PCB v životním prostředí	12
2.3 Současný stav kontaminace	13
2.4 Legislativa a nakládání s odpady obsahujícími PCB	14
2.5 Metabolismus a toxicita PCB u člověka	15
2.6 Ekotoxicita PCB	16
3 Transformační a rozkladné produkty PCB	17
3.1 Hydroxylované PCB	18
3.2 Methoxylované PCB	19
3.3 Metabolity PCB obsahující síru	20
3.4 Chlorbenzoové kyseliny	20
4 Ligninolytické houby	22
4.1 Enzymatický aparát ligninolytických hub	22
4.1.1 Lakáza	23
4.1.2 Mangan-dependentní peroxidáza	25
4.1.3 Ligninperoxidáza	26
4.1.4 Versatilní peroxidáza	27
4.1.5 Vedlejší ligninolytické enzymy	27
4.1.6 Látky zprostředkovávající oxidační reakce ligninolytických enzymů	27
4.1.7 Cytochromy P450	28
4.2 Využití enzymů ligninolytických hub při degradaci xenobiotik	29
5 Mechanismus biodegradace PCB ligninolytickými houbami	31
6 Přístupy k remediaci PCB	34
6.1 Fyzikálně-chemické přístupy	34

6.1.1	Skládkování	35
6.1.2	Spalování	35
6.1.3	Stabilizace/solidifikace	35
6.1.4	Extrakce rozpouštědly	36
6.1.5	Bazicky katalyzovaná destrukce	36
6.1.6	Sorpce	36
6.1.7	Elektroremediace.....	37
6.1.8	Chemická oxidace a redukce	37
6.1.9	Mechanochemická destrukce	37
6.2	Biologické přístupy.....	38
6.2.1	Bakteriální degradace	38
6.2.2	Fytoremediace.....	40
6.2.3	Mykoremediace.....	41
	Cíle disertační práce.....	43
	Závěry	44
	Literatura	46
	Poděkování	77
	Přílohy	78

Seznam zkratek

ABTS	2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonová kyselina)
AhR	receptor pro aromatické uhlovodíky (z angl. aryl hydrocarbon receptor)
DDT	1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (z angl. International Agency for Research on Cancer)
OH-PCB	hydroxylované polychlorované bifenyly
PCB	polychlorované bifenyly
PCB 11	3,3'-dichlorbifenyl
PCB 61	2,3,4,5-tetrachlorbifenyl
PCDD	polychlorované dibenzo- <i>p</i> -dioxiny
PCDF	polychlorované dibenzofurany
UNEP	Program Organizace spojených národů pro životní prostředí (z angl. United Nations Environment Programme)

1 Úvod

Lidská činnost je spojena s produkcí velkého množství syntetických látek a s jejich intenzivním i extenzivním využíváním k nejrůznějším účelům. U řady těchto sloučenin však byly se zpožděním zjištěny negativní dopady jak na lidské zdraví, tak na volně žijící organismy. Polychlorované bifenyle (PCB) jsou skupinou 209 chlorovaných organických látek antropogenního původu, které patří mezi nejznámější a nejproblematictější polutanty. Jejich resistance vůči degradaci, schopnost bioakumulace a celá řada mechanismů toxického působení vedla k omezení jejich výroby a používání již v 70. letech 20. století a zahrnutí na seznam persistentních organických polutantů v rámci Stockholmské úmluvy. Na základě dlouhé doby setrvání PCB však celosvětově rozšířená kontaminace vzniklá v minulosti a s ní spojené negativní dopady přetrvávají dodnes. PCB jsou navíc nadále neúmyslně produkovány a emitovány do životního prostředí jako vedlejší produkty některých průmyslových činností.

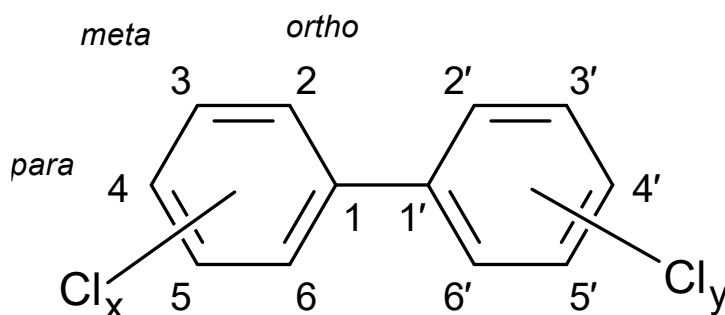
I přes několik desetiletí výzkumu PCB a jejich vlastností stále chybí řada informací o přesném mechanismu jejich toxicity i ekotoxicity a o jejich chování v životním prostředí, včetně popisu některých mechanismů (bio)degradace. Tyto nedostatky se týkají nejen PCB, ale i jejich transformačních produktů. Nemalé úsilí je i nadále věnováno vývinu a zdokonalování metod k jejich odstraňování z kontaminovaných míst, včetně hledání alternativ ke stávajícím metodám destrukce PCB, které reprezentuje především spalování. K environmentálně šetrnějším a finančně méně náročným přístupům patří bioremediace, během které je využíváno schopnosti některých organismů rozkládat xenobiotika. Jednou ze skupin perspektivních z hlediska degradace chlorovaných organických polutantů jsou ligninolytické houby. Tyto houby produkují extracelulární enzymy schopné transformace a degradace ligninu, rekalcitrantního aromatického polymeru přírodního původu. Vzhledem k velmi široké substrátové specifitě těchto enzymů jsou ligninolytické houby dále schopné atakovat celou řadu často strukturně odlišných sloučenin. Ligninolytické houby jsou proto intenzivně zkoumány z hlediska svého vysokého biotechnologického a bioremediačního potenciálu.

Jedním ze zástupců ligninolytických hub je hlíva ústříčná (*Pleurotus ostreatus*), zajímavá nejen svou schopností degradace PCB, ale také proto, že se jedná o jeden z nejvíce pěstovaných druhů hub. Při kultivaci hlívy pro potravinářský průmysl vzniká odpadní materiál (tzv. vyplozený substrát), který je možné využít při remediaci

kontaminovaných matric. Přestože byla schopnost druhu *P. ostreatus* degradovat PCB prokázána již dříve, některé mechanismy toho procesu zatím nejsou zcela objasněny. Detailní porozumění degradačním drahám je však nezbytné proto, aby bylo možné predikovat případnou kumulaci toxických produktů a správně zhodnotit účinnost a aplikovatelnost dané bioremediační techniky. Studium využití vyplozeného substrátu hlívy ústříčné k odstraňování PCB z environmentálních matric vyžaduje jak optimalizaci v laboratorním měřítku, tak ověření daného postupu při pilotních testech.

2 Polychlorované bifenyly

PCB jsou organické sloučeniny odvozené od bifenyly, ve kterém je 1–10 atomů vodíku substituováno atomy chloru (obrázek 1). Na základě této struktury lze teoreticky předpokládat 209 možných látek, které se v případě PCB nazývají kongenery. Tyto kongenery se navzájem liší nejen počtem a polohami substituentů, ale i svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. PCB kongenery jsou označovány čísly 1–209, dle původního návrhu Ballschmitera a Zella (1980) s několika pozdějšími úpravami [1,2]. Kongenerové číslo roste se zvyšujícím se počtem chlorových substituentů.



Obrázek 1 Chemická struktura PCB. Sumární vzorec je $C_{12}H_{(10-x-y)}Cl_{(x+y)}$, kde $(x+y)$ je 1–10.

PCB patří mezi hydrofobní sloučeniny, jejich rozpustnost ve vodě obecně klesá se zvyšujícím se stupněm chlorace a pohybuje se řádově od jednotek mg/l pro monochlorované kongenery po ng/l pro dekachlorbifenyl (PCB 209) [3]. Z hlediska fyzikálně-chemických vlastností jsou PCB dále charakterizovány vysokou chemickou odolností, teplotní stabilitou, vysokou tepelnou vodivostí, a naopak nízkou elektrickou vodivostí. Díky těmto vlastnostem byly desítky let využívány v průmyslu, kde sloužily jako elektrické izolanty a teplonosná média v transformátorech a kondenzátorech, hydraulické kapaliny, plastifikátory a jako aditiva v barvách a bezuhlíkovém kopírovacím papíru [4]. Výroba PCB probíhala chlorací bifenyly v přítomnosti chloridu železitého jako katalyzátoru. Poté následovala neutralizace kyseliny chlorovodíkové, která při procesu vzniká jako vedlejší produkt, a dále vakuová destilace a dočištění s použitím jílovitých materiálů [5]. PCB byly takto připraveny ve směsích obsahujících různé poměry jednotlivých kongenerů a jejich využívání se odvíjelo od procentuálního

zastoupení chloru v dané směsi. Mezi nejznámější komerčně vyráběné směsi patřily Aroclor (Monsanto, USA), Clophen (Bayer, Německo), Sovtol (Orgsteklo, bývalý Sovětský svaz) a také Delor vyráběný v Chemku Strážske v bývalém Československu [6].

Komerční výroba PCB začala v roce 1929 a vrcholila během 70. let 20. století. Odhady celkové celosvětové produkce PCB se pohybují kolem 1,3 milionů tun, přičemž největším producentem byla americká firma Monsanto, která během let 1930–1977 vyprodukovala 641 tisíc tun PCB [7]. Během produkce a využívání PCB a také během nevhodného nakládání s opady je obsahujícími docházelo k jejich masivnímu uvolňování do životního prostředí. Přítomnost PCB v environmentálních vzorcích byla poprvé zjištěna v roce 1966 během rutinní analýzy cílené na detekci jiného polutantu – 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethanu (DDT) [8]. Všudypřítomnost neznámých látek, později identifikovaných jako kongenery PCB, v chromatografických analýzách nejrozličnějších vzorků poukázala na celosvětové rozšíření a závažnost této kontaminace. PCB a jejich metabolity totiž vykazují celou řadu toxických účinků, včetně mutagenity, karcinogenity a hormonálně disruptivních účinků [9]. Poté, co byly objeveny nežádoucí dopady PCB na lidské zdraví, přistoupila většina zemí během 70. a 80. let 20. století postupně k zákazu jejich výroby a omezení jejich používání [6]. Dalším krokem bylo zařazení celé skupiny PCB na seznam persistentních organických polutantů v rámci mezinárodní Stockholmské úmluvy, jež vstoupila v platnost v roce 2004 [10].

2.1 Zdroje PCB v životním prostředí

Převážná většina znečištění životního prostředí PCB pochází z úniků při jejich výrobě, provozních haváriích a používání PCB v otevřených systémech. Mezi rozsáhlé a v literatuře hojně diskutované případy patří například kontaminace řeky Hudson [11], Michiganského jezera [12] nebo přístavu New Bedford (Massachusetts) [13] ve Spojených státech, dále kontaminace okolí města Brescia v Severní Itálii [14] a mnoho dalších. Výroba PCB na východním Slovensku vyústila v rozsáhlé znečištění řeky Laborec a přehrady Zemplínská šírava a také ve zvýšený obsah PCB ve tkáních místního obyvatelstva [15–17]. Známým případem akutní otravy byla nemoc nazvaná Yushō, která se objevila v Japonsku v roce 1968 po neúmyslném přimíchání teplotostného oleje s obsahem PCB, polychlorovaných dibenzo-*p*-dioxinů (PCDD) a polychlorovaných dibenzofuranů (PCDF) do potravinářského rýžového oleje [18]. Místa, kde problém s kontaminací PCB doposud nebyl vyřešen (staré ekologické zátěže, skládky, PCB

akumulované v různých rezervoárech), působí jako kontinuální zdroj PCB pro okolní prostředí [19–25].

Kromě zdrojů, které mají původ v cílené výrobě v minulosti, mohou být PCB spolu například s PCDD a PCDF emitovány jako vedlejší produkty průmyslových aktivit, jakými jsou spalování, metalurgie, produkce pigmentů či výroba cementu [26–31]. PCB zde mohou vznikat i tzv. *de novo*, tedy z prekursorů za vhodných podmínek. V některých oblastech může v současné době příspěvek těchto neúmyslně produkováných PCB k jejich celkovým emisím převažovat [32,33]. V poslední době je například častěji detekován 3,3'-dichlorbifenylyl (PCB 11), který nebyl významnou součástí dříve vyráběných komerčních směsí, a jeho přítomnost v prostředí je spojena s výrobou azobarviv, především žlutých pigmentů [34–38]. PCB 11 nepatří mezi standardně sledované kongenery, což může vést k podcenění celkové míry znečištění [39]. Kongenery vznikající jako vedlejší produkty mohou být zdrojem PCB ve vnitřním prostředí i novějších budov, a to nejen z nátěrů, ale pravděpodobně i z polymerových těsnících hmot [40,41]. Velkým bodovým zdrojem znečištění pro okolí jsou v dnešní době dále místa recyklace elektroodpadu, kde k likvidaci starých zařízení obsahujících PCB dochází často za neadekvátních podmínek [32,42–47]. Čistírny odpadních vod mohou být zdrojem PCB pro recipienty [48–51], kaly z čistíren potom pro půdu v případě jejich využívání jako hnojiv [52,53].

2.2 Osud PCB v životním prostředí

Díky vysoké stabilitě PCB dodnes persistují v životním prostředí, a to i v odlehlých oblastech, kde nikdy nebyly používány. Typickým příkladem jsou polární oblasti, do kterých se PCB dostaly dálkovým transportem [54–56]. PCB mají lipofilní povahu, a proto dochází k jejich sorpci na organickou hmotu v půdě a sedimentech a k jejich bioakumulaci v organismech a biomagnifikaci v potravních řetězcích [57–66]. Poločasy rozpadu PCB se liší dle příslušných složek životního prostředí a také dle stupně chlorace. Pro trichlorované PCB jsou poločasy rozpadu odhadovány na řádově dny v atmosféře, měsíce ve vodním prostředí a roky v půdě a sedimentech, zatímco pro heptachlorované PCB byly tyto poločasy spočteny na řádově roky v atmosféře až desetiletí ve vodě, půdě a sedimentech [67].

Půdy jsou jedním z hlavních zásobníků PCB [68]. Odhady ze vzorků odebraných v roce 1998 uvádějí, že globální obsah PCB v půdách dosahoval 21 000 tun (odběry

z pozadřových lokalit v hloubce 0–5 cm) [57]. Kromě sorpce na organickou hmotu nebo akumulace v edafonu může docházet k částečné transformaci nebo degradaci PCB metabolickou aktivitou aerobních i anaerobních mikroorganismů. V závislosti na půdních vlastnostech a okolních podmínkách mohou PCB z půdy tékat do okolního ovzduší [69]. Sedimenty představují další významný rezervoár, ve kterém se PCB postupně ukládají od dob jejich používání, čímž se částečně odstraňují z vodního sloupce [70]. Přes benthické organismy žijící ve svrchních vrstvách sedimentů se však PCB mohou dál akumulovat v potravních sítích [22]. V sedimentech dochází ke změnám kongenerového složení vlivem reduktivní dechlorace PCB anaerobními bakteriemi [71–77].

Spolu s hydrosférou představuje atmosféra médium pro dálkový transport PCB [24,78–80]. V atmosféře se PCB vyskytují převážně v plynném skupenství (> 90 %), pouze malá část je vázána na pevné částice [81–85]. PCB v atmosféře nejčastěji reagují s hydroxylovými radikály [79,86,87]. Během těchto reakcí vznikají především hydroxylované PCB (OH-PCB), může však docházet i k dechloraci nebo další degradaci za vzniku chlorfenolů [88]. Kromě chemických reakcí jsou PCB z atmosféry odstraňovány suchou a mokrou atmosférickou depozicí [89].

PCB se mohou dále také sorbovat na plastové částice v prostředí, které potom působí jako vektor pro jejich vstup do organismů [90–93]. Tento vztah je však komplikovaný, neboť plastové částice mohou jednak zprostředkovávat přenos kontaminantů do organismů a jednak je z organismů extrahovat [94].

2.3 Současný stav kontaminace

Koncentrace PCB v abiotickém prostředí i biotě obecně od jejich zákazu klesají [24,95–103]. K výraznému poklesu došlo především během 80. a 90. let 20. století, od té doby se pokles zpomaluje, případně koncentrace v životním prostředí stagnují [58,104–107]. V některých oblastech mohou PCB nicméně stále překračovat doporučené limitní hodnoty, a tím představovat riziko pro faunu i lidské zdraví, relativně vysoké koncentrace PCB se navíc stále vyskytují u některých druhů na vrcholu potravního řetězce [19,107–116]. PCB jsou i nadále emitovány v souvislosti s některými průmyslovými činnostmi, což v poslední době vede k výskytu zvýšených koncentrací některých netypických kongenerů v životním prostředí [37,38,117]. V okolí severoamerických Velkých jezer například koncentrace PCB 11 v atmosféře nevykazovaly žádný signifikantní trend

během let 2004–2015, na rozdíl od PCB asociovaných s Aroclory, jejichž koncentrace poklesly zhruba na polovinu [36].

Prozatím nedokončená zůstává likvidace materiálů a dosloužilých zařízení s obsahem PCB. Ve zprávě Programu Organizace spojených národů pro životní prostředí (UNEP) z roku 2016 bylo odhadnuto, že z celkového množství zařízení a kapalin kontaminovaných PCB bylo do té doby zlikvidováno pouze 17 %, zatímco zbylé množství (83 %, což odpovídá 17 milionům tun) stále na odstranění čeká [118]. Jeden z cílů Stockholmské úmluvy, tedy likvidace odpadů s obsahem PCB nad 0,005 % do roku 2028, má proto zatím daleko k naplnění.

2.4 Legislativa a nakládání s odpady obsahujícími PCB

Nakládání s PCB upravuje několik mezinárodních úmluv. Jak již bylo zmíněno, PCB podléhají restrikcím stanoveným Stockholmskou úmluvou, ke kterým patří mj. zákaz nebo omezení jejich výroby a používání, zajištění bezpečného nakládání s PCB a omezení či eliminace jejich úniků do životního prostředí [10]. Na základě toho byly v participujících zemích vypracovány Národní implementační plány [119]. Signatářské země mají mj. povinnost vést evidenci zařízení s obsahem PCB. Pro některá z nich byly uděleny výjimky a bylo povoleno je používat do konce životnosti (pouze uzavřené systémy, např. elektrická zařízení). Jednotlivé země však musí usilovat o eliminaci takových zařízení do roku 2025 a učinit rozhodná opatření pro environmentálně šetrné nakládání s odpadními kapalinami s obsahem PCB > 0,005 % nejpozději do roku 2028 [10].

PCB dále spadají pod rámec Basilejské úmluvy o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států a jejich zneškodňování, která vstoupila v platnost v roce 1992 [120]. Jejím hlavním cílem je snížení produkce a omezení obchodování s nebezpečnými odpady. Předmětem Basilejské úmluvy bylo dále vypracování manuálů pro dekontaminaci odpadů s obsahem PCB a dalších persistentních organických polutantů [121]. PCB reguluje také Rotterdamská úmluva o postupu předchozího souhlasu pro určité nebezpečné chemické látky a pesticidy v mezinárodním obchodu (v platnosti od r. 2004) [122]. PCB jsou monitorovány i jako látky znečišťující ovzduší. V rámci Úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států byl přijat Protokol o persistentních organických polutanech s cílem snižování jejich emisí a dálkového transportu [123].

Česká republika je smluvní stranou všech výše zmíněných úmluv, národní předpisy z nich proto vycházejí. Zohledněna je též legislativa Evropské unie, např. Směrnice Rady ze dne 16. září 1996 o odstraňování polychlorovaných bifenyly a polychlorovaných terfenyly (PCB/PCT). Legislativně upravuje nakládání s odpady s obsahem PCB v České republice především zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech [124]. Dle § 81 tohoto zákona se za odpad kontaminovaný PCB považuje materiál, který celkem obsahuje > 50 mg/kg buď jedné nebo více látek ze skupiny PCB, polychlorovaných terfenyly, monometyltetrachlordifenylmetanu, monometyldichlordifenylmetanu a monometyldibromdifenylmetanu. Dle § 82 téhož zákona patří mezi povolené úpravy odpadu obsahujícího PCB před jeho využitím nebo odstraněním biologické procesy (biodegradace, biologická úprava) a fyzikálně-chemické procesy (solidifikace a/nebo stabilizace, tepelná úprava odpadů, zejména vitrifikace, tavení nebo spékání, případně úprava v jiných zařízeních určených k fyzikálně-chemické úpravě vlastností odpadu). K odstraňování odpadu s PCB potom může být využito spalování a specifické ukládání odpadu (konečné či trvalé uložení, zejména v kontejnerech do dolů).

2.5 Metabolismus a toxicita PCB u člověka

K expozici lidské populace PCB dochází prostřednictvím dvou hlavních cest. Nejvýznamnějším zdrojem příjmu je potrava, především ta bohatá na živočišné tuky, ve kterých se PCB bioakumulují [125–127]. Další významnou cestou expozice PCB může být inhalace, jak ve venkovním prostředí v kontaminovaných oblastech [32,128,129], tak ve vnitřních prostorech především starších budov, kde byly PCB aplikovány jako součást nátěrů a těsnících hmot [130–133].

PCB působí jako induktory enzymů, které jsou zodpovědné za jejich metabolickou transformaci. Váží se například na receptor pro aromatické uhlovodíky (AhR), díky čemuž je spuštěna transkripce genů pro specifické cytochromy P450, které katalyzují jejich oxidaci. Dvanáct kongenerů PCB je označováno jako koplanární nebo tzv. „dioxin-like“ na základě strukturní podobnosti s 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxinem a silné afinity vůči AhR. Tyto kongenery mají substituované obě pozice *para*, minimálně dvě *meta* a nemají žádný (PCB 77, 81, 126, 169) nebo maximálně jeden (PCB 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189) substituent v poloze *ortho*. Faktor ekvivalentní toxicity dosahuje nejvyšší hodnoty (0,1) u PCB 126 (3,3',4,4',5-pentachlorbifenylyl) [134].

Vnesení funkční skupiny a zvýšení polarity představuje první fázi biotransformace PCB (fáze I). Jejich hydroxylace je zprostředkovávána monooxygenázami z rodiny cytochromů P450. Obecně jsou snáze metabolizovány kongenery s nižším stupněm chlorace, u vysokochlorovaných PCB častěji dochází ke kumulaci v krevní plazmě a díky lipofilní povaze dále k ukládání v tukových tkáních [126]. Během hydroxylačních reakcí mohou vznikat vysoce reaktivní epoxidové intermediáty a při dalších oxidačních reakcích také chinonové deriváty. Oba tyto meziprodukty mohou tvořit adukty s makromolekulami (lipidy, proteiny či nukleové kyseliny), produkovat reaktivní formy kyslíku a působit genotoxicky a mutageně [9,135–138]. Po iniciální hydroxylaci mohou OH-PCB podstupovat konjugální reakce, které dále zvyšují jejich rozpustnost ve vodě (fáze II), především glukuronidaci katalyzovanou UDP-glukuronosyltransferázami [139] a sulfataci katalyzovanou sulfotransferázami [140]. OH-PCB nebo vzniklé konjugáty potom mohou být vyloučeny z organismu (fáze III).

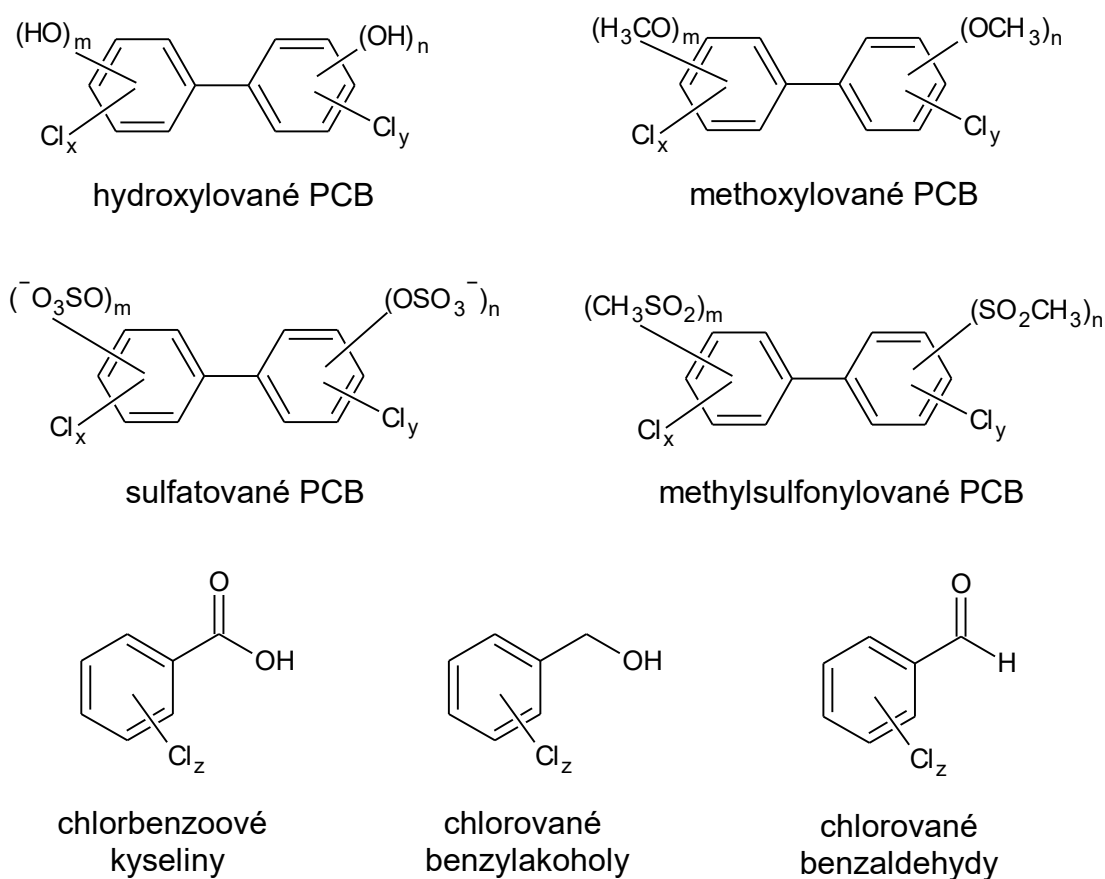
Na základě dostatečného množství důkazů z výsledků epidemiologických studií a studií na zvířatech překlasifikovala Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny (IARC) v roce 2013 PCB na prokazatelně karcinogenní pro člověka (klasifikační skupina 1) [9]. PCB a jejich metabolity dále vykazují řadu endokrinně disruptivních účinků [141–147] a jsou spojovány s narušováním funkcí imunitního a nervového systému a vznikem zánětů [9,148–157]. Některé specifické mechanismy toxického působení PCB spojené s jejich transformačními produkty jsou dále diskutovány v kapitole 3.

2.6 Ekotoxicita PCB

U obratlovců lze předpokládat podobné mechanismy toxicity PCB jako u člověka a s tím spojené chronické účinky, především narušování funkcí hormonálního systému. Vzhledem k bioakumulaci a biomagnifikaci PCB lze vyšší negativní dopady očekávat u vrcholových predátorů [158,159]. Volně žijící populace jsou exponované směsím persistentních organických polutantů, proto bývá jejich vliv hodnocen komplexně. PCB byly v literatuře například spojeny se zvýšenou mortalitou a reprodukční toxicitou u kytovců [110,111,158,160] nebo poklesem populací vydry říční (*Lutra lutra*) ve Švédsku [161].

3 Transformační a rozkladné produkty PCB

Obecně se předpokládá, že s postupem času docházelo a nadále bude docházet k velmi pomalé přeměně PCB na jejich transformační a degradační produkty, a to jak abiotickými procesy, tak metabolickou aktivitou organismů. Struktury nejvýznamnějších z nich jsou uvedeny na obrázku 2. Těmto odvozeným látkám však není věnována zdaleka tak vysoká pozornost jako PCB a v prostředí nejsou běžně monitorovány, ačkoliv u nich byly v řadě případů prokázány srovnatelné nebo i vyšší toxické účinky než u PCB [162–164]. Cílené analýzy derivátů PCB enormně ztěžuje množství možných sloučenin (teoreticky může existovat např. 837 PCB obsahujících jednu hydroxylovou skupinu [165]).



Obrázek 2 Vybrané transformační a degradační produkty PCB.

3.1 Hydroxylované PCB

OH-PCB jsou sekundárními polutanty vznikajícími z PCB prekurzorů. Přítomnost OH-PCB byla detekována v mnoha složkách životního prostředí, včetně povrchových vod, srážek, sedimentů a ovzduší, a také v rostlinných, živočišných a lidských tkáních [15,166–173]. Lipofilní povaha OH-PCB je srovnatelná s PCB navzdory přítomnosti hydroxylové skupiny [174]. Vnesená hydroxylová skupina či skupiny však podstatně mění jejich reaktivitu a toxicitu. Všech 23 testovaných monohydroxylovaných PCB například vykazovalo vyšší akutní toxicitu (inhibici bioluminiscence) u bakterií *Allivibrio fischeri* než analogické PCB, přičemž toxicita klesala se zvyšujícím se stupněm chlorace [164]. U OH-PCB bylo zjištěno několik typů toxického působení. Jedním z nich jsou endokrinně disruptivní účinky, především interference s některými funkcemi steroidních hormonů. V závislosti na počtu a polohách substituentů mohou OH-PCB působit jako agonisté i antagonisté estrogenního receptoru a antagonisté androgenního a glukokortikoidového receptoru [142,144,175–178]. Dalším příkladem mechanismu endokrinně disruptivní aktivity OH-PCB je jejich podobnost s thyroxinem (především kongenery hydroxylované v pozici *para*), což jim umožňuje se kompetitivně vázat na transportní protein transthyretin [179]. Stejně jako PCB se OH-PCB váží na AhR [177]. Při srovnání 49 OH-PCB vykazovala zhruba polovina dokonce vyšší afinitu k AhR než strukturně odpovídající PCB [163].

Transformace PCB na OH-PCB organismy v prostředí je považována za jeden z hlavních zdrojů jejich vzniku [180]. Detekce OH-PCB v životním prostředí nicméně nemusí vždy nutně dokazovat metabolickou aktivitu organismů, nalezeny byly totiž i v původních komerčních směsích Aroclor [166]. Transformace PCB cytochromy P450 je většinou zmiňována v souvislosti s metabolismem vyšších organismů [181,182]. Některé OH-PCB se mohou preferenčně akumulovat v krevní plazmě z důvodu vysoké afinity k proteinům jako je transthyretin [170,183–185]. OH-PCB byly dále také detekovány u rostlin, což značí zapojení rostlinných cytochromů P450 nebo peroxidáz do metabolismu PCB [171,186]. OH-PCB jsou i produkty metabolismu PCB u hub (blíže popsáno v kapitole 5) a bakterií (blíže popsáno v kapitole 6.2.1). Aerobní degradace PCB bakteriemi probíhá přes iniciační atak PCB dioxygenázami, vzniklé dihydroxylované PCB však podléhají dalším enzymatickým reakcím [187], a nepředpokládá se proto výrazná akumulace dihydroxylovaných PCB touto cestou [180].

Kromě biotických procesů mohou OH-PCB vznikat také abioticky, především v atmosféře reakcí PCB v plynné fázi s hydroxylovými radikály [86,188–190]. Účinnost této reakce klesá se zvyšujícím se stupněm chlorace PCB [190]. Místem vzniku OH-PCB mohou být i čistírny odpadních vod, a to jak jejich transformací organismy v aktivovaném kalu, tak abiotickými čistírenskými procesy, především při aplikaci pokročilých oxidačních procesů, při kterých se uplatňují hydroxylové radikály [180,191].

3.2 Methoxylované PCB

OH-PCB a methoxylované deriváty PCB podléhají vzájemné přeměně, což bylo pozorováno u bakterie *Bacillus subtilis* a u rostlin, konkrétně u rýže seté (*Oryza sativa*), kukuřice seté (*Zea mays*) a pšenice seté (*Triticum aestivum*) [192–196]. V obou případech jsou při konverzi OH-PCB na methoxylované PCB pravděpodobně zapojeny methyltransferázy. Methoxylované PCB a dále metabolity obsahující hydroxylovou i methoxylovou skupinu byly detekovány také při *in vitro* inkubaci PCB s buňkami tabáku (*Nicotiana tabacum*) a lilku černého (*Solanum nigrum*) [197,198]. V případě lilku se metabolity obsahující hydroxylovou skupinou vyskytovaly spíše ve formě konjugátů vzniklých ve II. fázi biotransformace než ve volné formě [197]. Metabolity s hydroxylovou i methoxylovou skupinou vznikaly také při transformaci PCB 11 v buňkách lidského jaterního karcinomu (linie HepG2) [199]. Kromě rostlinných tkání byly methoxylované PCB detekovány v kalu z čistírny odpadních vod [191] a dále při degradaci PCB houbami [200–203].

Methylace OH-PCB obecně snižuje jejich reaktivitu. Methoxylované PCB se stejně jako OH-PCB mohou vázat na transportní proteiny thyroideálních hormonů, mají k nim však nižší afinitu [204]. Při *in vitro* porovnání s využitím modelových lidských buněčných linií vykazovaly methoxylované deriváty PCB obecně nižší potenciál narušovat funkce kardiovaskulárního systému než dihydroxylované a chinonové metabolity [205]. Interference s katabolismem sacharidů byla zjištěna u rýže (*O. sativa*) exponované 4'-methoxy-2,3,4,5-tetrachlorbifenylem (derivát PCB 61) [162]. V této studii byla dále zaznamenána nižší inhibice růstu a také nižší oxidativní stres při expozici rýže PCB 61 než jeho methoxylovaným a hydroxylovaným derivátem.

3.3 Metabolity PCB obsahující síru

Transformaci OH-PCB na sulfatované PCB katalyzují sulfotransferázy v rámci II. fáze biotransformace xenobiotik [126,206–208]. Sulfatované deriváty PCB byly detekovány v lidském séru a séru medvěda ledního (*Ursus maritimus*) [209–211] a dále při *in vivo* expozici laboratorního potkana (*Rattus norvegicus* f. *domestica*) a modelového druhu topolu (*Populus deltoides* × *nigra*) 4-chlorbifenylem [208,212]. Mechanismy endokrinní disrupce působené sulfatovanými metabolity PCB souvisejí se schopností vazby na transthyretin a některé receptory, např. thyroidní [206,213,214]. Stejně jako methoxylované deriváty PCB mají sulfatované deriváty nižší schopnost interferovat s funkcemi kardiovaskulárního systému než dihydroxylované a chinonové metabolity [205].

Methylsulfonylované PCB vznikají po konjugaci produktů I. fáze biotransformace PCB s glutathionem [126]. Byly detekovány ve zvířecích i lidských tkáních, akumulují se především v játrech a plicích [126,211,215–219]. I u methylsulfonylovaných PCB bylo popsáno především několik možných mechanismů endokrinní disrupce [178,220–224].

PCB deriváty se sulfonovou skupinou byly jako nově identifikované metabolity (2018) nalezeny v séru medvěda ledního [211]. O rok později byly tyto látky a dále také zcela nové deriváty obsahující jak sulfonovou, tak hydroxylovou skupinu detekovány také v půdě historicky kontaminované PCB, informace o mechanismu jejich vzniku a toxicitě nicméně zatím chybí [225].

3.4 Chlorbenzoové kyseliny

Chlorbenzoové kyseliny jsou intermediáty bakteriální aerobní degradace PCB. Často se kumulují jako koncové produkty a mohou inhibovat další průběh těchto rozkladných procesů (viz kapitola 6.2.1) [187,226]. Jako produkty rozkladu PCB byly chlorbenzoové kyseliny detekovány i při *in vivo* experimentech s ligninolytickými houbami [200,201]. Možnost vzniku chlorbenzoových kyselin byla dále zaznamenána při reakci PCB v plynné fázi s hydroxylovými radikály, jednalo se však o ojedinělé pozorování při laboratorních testech [227]. Chlorbenzoové kyseliny jsou však také cíleně vyráběny jako prekurzory pro řadu chemických syntéz [228–230] a dále jsou rozkladnými produkty některých herbicidů [231–235], případně mají samy herbicidní účinky (např. 2,3,6-trichlorbenzoová kyselina [231], jejíž použití je však v Evropské unii zakázáno [236]). Povolené je v Evropské unii nicméně použití některých derivátů

chlorbenzoových kyselin, např. herbicidu dicamba (3,6-dichlor-2-methoxybenzoová kyselina) a methyl esteru 2,5-dichlorbenzoové kyseliny, který působí jako fungicid [237,238].

Chlorbenzoové kyseliny jsou oproti PCB podstatně rozpustnější ve vodě (řádově desítky až stovky mg/l pro monochlorbenzoové kyseliny) [229]. Toxicita monochlorbenzoových kyselin byla sledována například u řasy *Raphidocelis subcapitata*, u které byla zaznamenána inhibice růstu [239]. Toxicita chlorbenzoových kyselin byla dále sledována u luminiscenční bakterie *A. fischeri*, nálevníka *Tetrahymena pyriformis*, korýše *Daphnia magna* a kapra obecného (*Cyprinus carpio*), přičemž vůči luminiscenčním bakteriím byla toxicita nejvyšší [240,241]. Chlorbenzoové kyseliny dále vykazovaly slabé estrogení účinky ve dvou testech s geneticky modifikovanými kvasinkami, ve kterých je sledována vazba na lidský estrogení receptor [143].

4 Ligninolytické houby

Ligninolytické houby, nazývané též houby bílé hniloby, jsou podskupinou dřevokazných hub, kam dále patří houby hnědé hniloby a houby měkké hniloby. Tyto skupiny nejsou taxonomicky vymezené, jejich zástupce obecně charakterizuje schopnost rozkládat dřevní hmotu. Zástupci ligninolytických hub patří převážně do oddělení Basidiomycota (stopkovýtrusné houby) [242]. Charakteristickým rysem ligninolytických hub je schopnost jejich enzymů rozkládat lignin, který představuje skupinu heterogenních organických polymerů vyskytujících se v rostlinných tkáních. Díky své struktuře, která sestává z nepravidelně rozmístěných fenolických prekurzorů, je lignin vysoce odolný vůči degradaci, a právě extracelulární enzymy ligninolytických hub jsou unikátní svou schopností ho nejen modifikovat, ale i rozkládat. Vzhledem k tomu, že je lignin druhým nejběžnějším přírodním polymerem (po celulóze) [243–245], hrají rozkladné procesy ligninolytických hub nezastupitelnou roli v globálním uhlíkovém cyklu [246]. Rozklad ligninu neslouží houbám k získu energie a uhlíku, ale ke zpřístupnění snáze rozložitelných struktur hemicelulózy a celulózy [247]. Kromě hub byla schopnost rozkládat lignin popsána i u některých bakterií (především kmeny Actinobacteria a Proteobacteria) [248–251]. Tyto bakteriální rozkladné procesy mají vyšší význam především v půdě (rozklad rostlinného detritu), oproti houbovým degradačním procesům jsou ale podstatně pomalejší a méně účinné [252].

Díky široké substrátové specifitě enzymů, které ligninolytické houby produkují, jsou častým předmětem výzkumu jednak jako modelové organismy pro studium mechanismu biodegradace environmentálních polutantů a jednak pro své využití v biotechnologických aplikacích a remediačních technologiích.

4.1 Enzymatický aparát ligninolytických hub

K hlavním ligninolytickým enzymům patří ligninperoxidáza (EC 1.11.1.14), mangan-dependentní peroxidáza (EC 1.11.1.13), versatilní peroxidáza (EC 1.11.1.16) a lakáza (EC 1.10.3.2). Tyto extracelulární enzymy se vyznačují širokou substrátovou specifitou, která jim umožňuje transformovat velké spektrum látek, včetně xenobiotik. Kromě ligninolytických enzymů se při rozkladu ligninu uplatňují pomocné enzymy, například ty, které generují peroxid vodíku potřebný pro katalytický cyklus peroxidáz. V reakcích katalyzovaných ligninolytickými enzymy dochází ke vzniku radikálů substrátů, které mohou následně podléhat různým neenzymatickým přeměnám, včetně

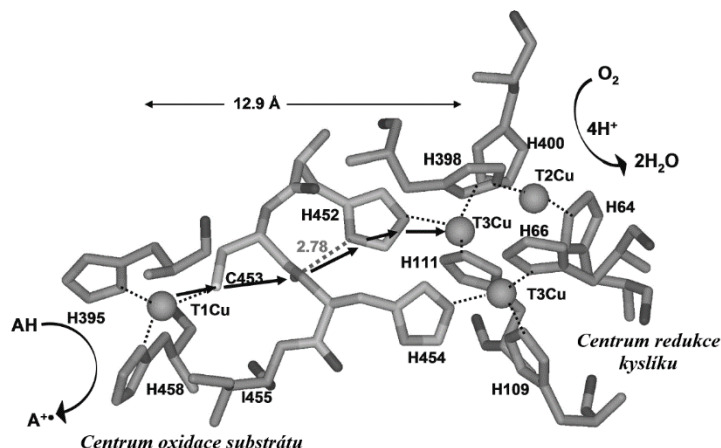
samovolného rozpadu a reakcí s dalšími molekulami. Kromě extracelulárních enzymů jsou součástí enzymatického aparátu ligninolytických hub také intracelulární enzymy, z nichž nejvýznamněji se transformace xenobiotik patrně účastní systém cytochromu P450.

Jednotlivé druhy i kmeny ligninolytických hub se mezi sebou liší v zastoupení produkovaných enzymů [246]. V genomech hub se navíc vyskytuje více genových rodin, které jednotlivé ligninolytické enzymy kódují [253]. Různorodost těchto rodin potom dává vznik více izoenzymům (inter- i intradruhově odlišným), které se kromě struktury mohou mírně lišit i svojí katalytickou aktivitou [252,254–259]. Sekreci izoenzymů a jejich množství výrazně ovlivňují podmínky, za kterých jsou dané houby kultivovány [254,256,258–261]. Izoelektrické body většiny ligninolytických enzymů a také jejich pH optimum se většinou pohybují v kyselé oblasti [254,262]. Peroxidázy jsou sekretovány extracelulárně, některé lakázy mohou být i intracelulárními enzymy [263]. Peroxidázy mají obecně vyšší oxidačně-redukční potenciál než lakázy (mangan-dependentní peroxidáza 1–1,5 V, ligninperoxidáza > 1,2 V, lakázy cca 0,5–0,8 V), což jim umožňuje oxidovat širší spektrum substrátů [264–267]. Zatímco lakázy jsou přítomné u rozličných taxonomických skupin organismů (houby, rostliny, některé bakterie, hmyz), lignin-modifikující peroxidázy byly dlouho považovány za doménu pouze některých stopkovýtrusných hub [246]. S postupem času však byly jak mangan-dependentní peroxidázy, tak i ligninperoxidázy objeveny i u některých bakterií či kvasinek [252,268–270]. Katalytické cykly a specifické vlastnosti jednotlivých enzymů jsou nastíněny v následujících podkapitolách.

4.1.1 Lakáza

Lakázy patří mezi oxidázy obsahující ve svém aktivním centru několik atomů mědi jako kofaktory. Jedná se většinou o glykosylované proteiny s různou velikostí (nejčastěji kolem 50–70 kDa nebo vyšší) [254,256]. Lakázy katalyzují jednoelektronové oxidace substrátů za současné redukce kyslíku na vodu. V aktivním centru lakáz se nacházejí čtyři ionty mědi, které jsou rozmístěné ve vazebných místech T1, T2 a T3 a liší se ve svých elektrochemických vlastnostech a způsobu koordinace. Na T1Cu dochází k oxidaci substrátu, zatímco T2Cu vytváří spolu se dvěma T3Cu klastr, na kterém probíhá redukce kyslíku (obrázek 3). Molekula kyslíku slouží jako akceptor čtyř elektronů, které pocházejí ze čtyř nezávislých monooxidačních reakcí substrátu probíhajících na T1Cu. Na kyslík jsou elektrony postupně přenášeny přes zbytky aminokyselin histidin-cystein-histidin

v aktivním centru [271]. Během redukce jedné molekuly kyslíku tedy proběhnou oxidace čtyř molekul substrátu.



Obrázek 3 Aktivní centrum lakázy houby *Trametes versicolor*. Šipkami je znázorněn přenos elektronů aktivním centrem. Převzato z [272].

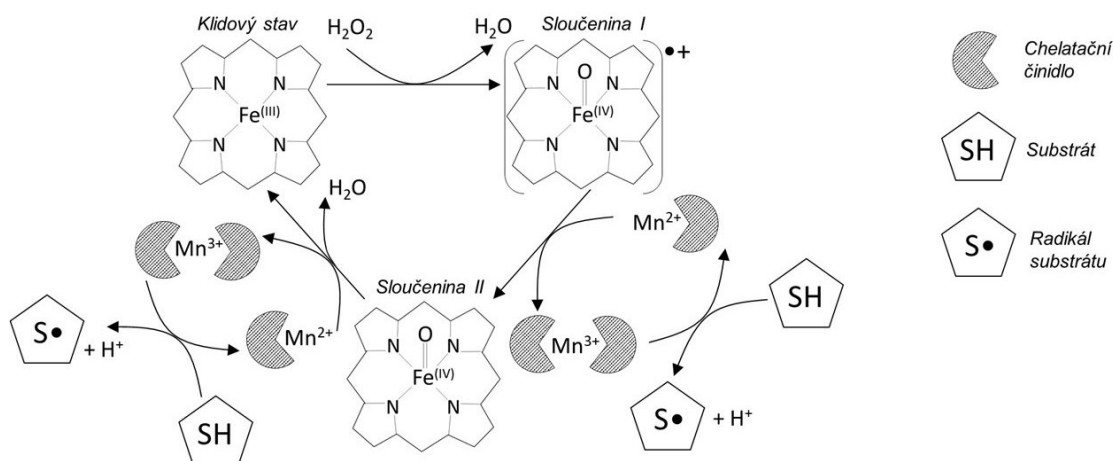
Lakázy jsou přítomné nejen u hub, ale i u některých bakterií, rostlin (vůbec poprvé byly objeveny u stromu *Rhus vernicifera*) a členovců [255,273,274]. Kromě depolymerizace ligninu hrají lakázy u hub roli při morfogenezi (například tvorbě plodnic), tvorbě pigmentů, obraně proti oxidativnímu stresu a při interakci houbových parazitů s rostlinami [254,263,275].

Lakázy ligninolytických hub patří k lakázám s nejvyšším oxidačně-redukčním potenciálem (na základě potenciálu T1Cu, který se pohybuje v rozmezí +730 až +790 mV), což jim umožňuje oxidovat relativně široké spektrum substrátů [271]. Mohou oxidovat jak aromatické substráty (*o*- a *p*-difenoly, methoxyfenoly, diaminy, benzenthiooly), tak kovy (Mn^{2+}) a organokovové sloučeniny [271]. Nejběžnějším substrátem pro lakázy jsou však fenolické sloučeniny, jejichž nízký oxidačně-redukční potenciál umožňuje odnětí elektronu v místě T1Cu. Vzniklé fenoxylové radikály mohou být lakázou oxidovány znovu (vnik chinonů) nebo mohou podléhat neenzymatickým reakcím jako polymerizace a disproportionace [254–256].

4.1.2 Mangan-dependentní peroxidáza

Mangan-dependentní peroxidázy (nazývané také manganperoxidázy) jsou glykosylované proteiny, které ve své struktuře obsahují hem jako kofaktor. Velikost těchto peroxidáz se většinou pohybuje kolem 40–50 kDa [268]. Mangan-dependentní peroxidázy katalyzují oxidaci kationtů Mn^{2+} , které jsou hojné jak v lignocelulóze, tak v půdě, na reaktivní Mn^{3+} kationty.

Mangan-dependentní peroxidázy potřebují ke své katalytické aktivitě peroxid vodíku nebo organické peroxidy. Peroxid se naváže do aktivního centra enzymu v klidovém stavu a s trojmocným iontem železa vytvoří komplex (obrázek 4). Dva elektrony jsou přeneseny z hemu, vazba O–O v peroxidu je heterolyticky štěpena a vzniká jedna molekula vody a Sloučenina I (kation radikál). Po navázání iontu Mn^{2+} , který slouží jako donor elektronu pro nestabilní Sloučeninu I, vzniká Sloučenina II a Mn^{3+} kation. Po navázání druhého iontu Mn^{2+} a jeho oxidaci na Mn^{3+} je Sloučenina II redukována zpět do klidového stavu, přičemž je uvolněna druhá molekula vody [262].



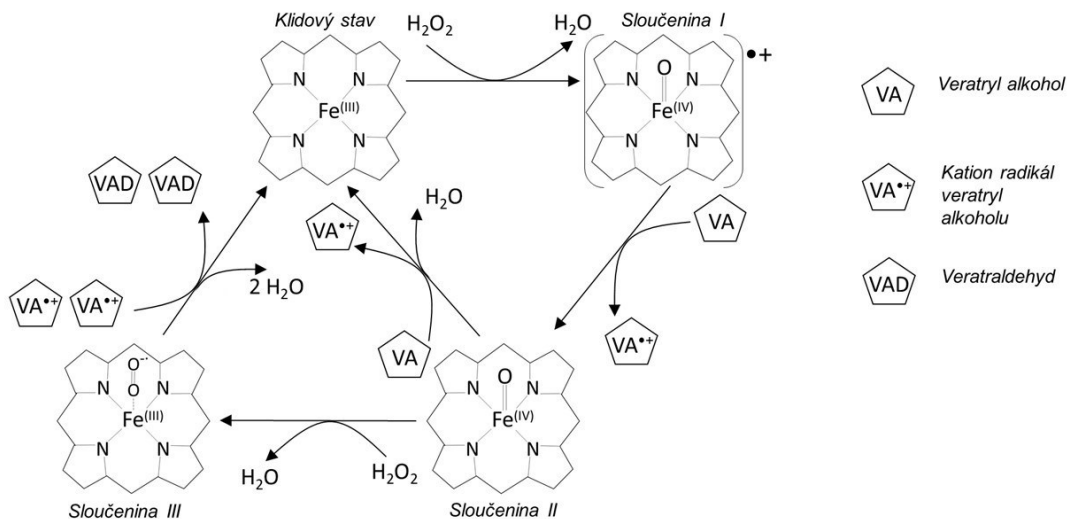
Obrázek 4 Schématické znázornění katalytického cyklu mangan-dependentní peroxidázy a následné oxidace substrátu reaktivními manganitými ionty. Upraveno podle [262].

Uvolněné Mn^{3+} ionty jsou vysoce reaktivní, jejich stabilizaci zajišťují chelatační činidla v podobě karboxylových kyselin, například kyseliny šťavelové, malonové nebo vinné [276–278]. Chelatované manganité kationty dále díky relativně malé velikosti snadno pronikají do jinak obtížně přístupných částí ligninu, se kterými reagují za vzniku radikálů. Cílový substrát je tedy enzymem oxidován nepřímou a vzniklé radikály potom podléhají samovolnému rozpadu nebo jiným reakcím.

4.1.3 Ligninperoxidáza

Ligninperoxidázy jsou glykosylované proteiny s molekulovou hmotností mezi 35 a 48 kDa obsahující hem [252]. Vysoký oxidačně-redukční potenciál ligninperoxidáz jim umožňuje oxidaci i nefenolických substrátů bez přítomnosti mediátorů [267]. Ligninperoxidázy jsou charakteristické nízkými hodnotami pH optima, které se pohybuje kolem 3–4,5 [279].

Modelovým substrátem pro ligninperoxidázy je 3,4-dimethoxybenzyl alkohol (veratryl alkohol) [280]. Katalytický cyklus je obdobný ostatním peroxidázám obsahujícím hem. Po navázání peroxidu vodíku jsou přeneseny dva elektrony z hemu, čímž vzniká Sloučenina I (kation radikál) a peroxid vodíku je redukován na vodu [281] (obrázek 5). První molekula substrátu slouží jako donor elektronu pro Sloučeninu I, čímž vzniká Sloučenina II a radikál substrátu. Po navázání a oxidaci druhé molekuly substrátu se enzym vrací do klidového stavu. V případě vysoké koncentrace peroxidu vodíku může vznikat Sloučenina III, která je katalyticky neaktivní. Sloučenina III se může zpět do klidového stavu vrátit po reakci s vhodným substrátem, především takto působí kation radikály veratryl alkoholu, které jsou oxidovány na veratraldehyd [282].



Obrázek 5 Schématické zobrazení katalytického cyklu ligninperoxidázy v přítomnosti veratryl alkoholu (3,4-dimethoxybenzyl alkoholu) jako substrátu včetně možné inaktivace vznikem katalyticky neaktivní Sloučeniny III v případě vysoké koncentrace peroxidu vodíku. Upraveno dle [267,279].

4.1.4 Versatilní peroxidáza

Versatilní peroxidázy ligninolytických hub jsou považovány za hybridní enzymy vykazující některé strukturní a katalytické rysy jak ligninperoxidáz, tak mangan-dependentních peroxidáz [268]. Jejich molekulová hmotnost se pohybuje mezi 40 a 45 kDa [252]. Stejně jako mangan-dependentní peroxidázy oxidují versatilní peroxidázy Mn^{2+} na Mn^{3+} , ale kromě toho dokáží oxidovat ještě některé aromatické sloučeniny, například veratryl alkohol nebo fenolovou červen [262]. Katalytická aktivita versatilních peroxidáz tak není striktně vázána na přítomnost manganatých kationtů.

4.1.5 Vedlejší ligninolytické enzymy

K nověji objeveným skupinám peroxidáz u některých hub patří chloroperoxidázy (EC 1.11.1.10) a aromatické (nespecifické) peroxygenázy (EC 1.11.2.1), jejichž katalytická aktivita vykazuje rysy jak peroxidáz, tak cytochromů P450 [283]. Kromě hlavních ligninolytických enzymů se degradace ligninu nepřímou účastní celá řada dalších enzymů. Glyoxaloxidáza (EC 1.2.3.5) například při oxidaci glyoxalu, methylglyoxalu nebo jiných jednoduchých sloučenin s aldehydickými skupinami generuje peroxid vodíku potřebný pro katalytickou aktivitu peroxidáz [252]. Stejnou funkci má i arylalkoholoxidáza (EC 1.1.3.7), která peroxid vodíku produkuje během oxidativní dehydrogenace aryl alkoholů, alifatických primárních alkoholů a aromatických sekundárních alkoholů [284,285]. K dalším pomocným enzymům lze řadit pyranózaoxidázu, bilirubinoxidázu nebo celobiózadehydrogenázu [252].

4.1.6 Látky zprostředkovávající oxidační reakce ligninolytických enzymů

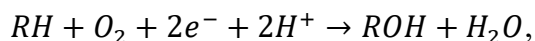
Už tak rozličné spektrum substrátů, jež mohou být modifikovány ligninolytickými enzymy, může být dále rozšířeno v přítomnosti redoxních mediátorů. Tyto mediátory mají zpravidla nízkou molekulovou hmotnost a zprostředkovávají transport elektronů mezi enzymem a látkou, jež se katalytického cyklu nemůže účastnit přímo, například z důvodu vysoké molekulové hmotnosti nebo sterické zábrany. Mediátor je daným enzymem naopak velmi snadno oxidován za vzniku poměrně stabilních radikálů, které poté dále reagují s cílovou strukturou. Mediátory se významně uplatňují i při depolymerizaci ligninu, vzhledem k jeho velikosti a nepravidelné heterogenní struktuře [256].

Reakce jak lakázy, tak peroxidáz mohou zprostředkovávat fenolické sloučeniny, které jsou pro ligninolytické enzymy typickými substráty [286,287]. Některé lakázové

mediátory, například syringaldehyd, vanilin nebo kyselina sinapová, jsou odvozené ze struktury ligninu a běžně se vyskytují v přírodě [255,288]. K významným syntetickým lakázovým mediátorům potom patří 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazolin-6-sulfonová kyselina) (ABTS), 1-hydroxybenzotriazol, (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO) či kyselina violurová [289]. Dvěma hlavními mechanismy oxidace cílových substrátů mediátory lakázy jsou přesun elektronu (např. u ABTS) a abstrakce vodíku ze substrátu. Druhý zmíněný mechanismus se týká syntetických mediátorů jako jsou 1-hydroxybenzotriazol a kyselina violurová, které obsahují hydroxylaminovou skupinu, ze které po oxidaci lakázou vzniká aminooxylový radikál ($>\text{N}-\text{O}^\bullet$) [290]. Jako mediátory pro mangan-dependentní peroxidázy mohou sloužit thioly (např. glutathion) nebo nenasycené mastné kyseliny a jejich deriváty (např. surfaktant polysorbát 80) [286,291,292]. Glutathion kupříkladu zvyšuje degradabilitu polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) mangan-dependentní peroxidázou [293,294]. Reakce ligninolytických enzymů dále doplňují oxidační reakce reaktivních forem kyslíku, např. hydroxylových ($^\bullet\text{OH}$) a peroxylových ($^\bullet\text{OOR}$) radikálů nebo superoxidu ($^\bullet\text{O}_2^-$), které vznikají během enzymatických reakcí [252].

4.1.7 Cytochromy P450

Cytochromy P450 jsou monooxygenázy se smíšenou funkcí, které jako kofaktor obsahují hem. Stejně jako ligninolytické enzymy se vyznačují širokou substrátovou specifitou a tím, že organismy exprimují mnoho jejich izoform. Cytochromy P450 byly nalezeny alespoň u některých zástupců všech hlavních skupin organismů (archeí, bakterií, prvoků, hub, rostlin, živočichů, a dokonce i u virů), přičemž houbové cytochromy patří k těm nejvíce diverzifikovaným [295]. Obecnou oxidaci látek cytochromy P450 lze zapsat jako:



kde RH je substrát a ROH je hydroxylovaný substrát.

Cytochromy P450 se u hub uplatňují například při syntézách steroidních látek včetně ergosterolu, syntéze některých hormonů a mykotoxinů, degradaci xenobiotik, denitrifikaci a dále při metabolismu *n*-alkanů a mastných kyselin, u kterých zprostředkovávají iniciální hydroxylaci [296–298]. Houbové cytochromy P450 jsou

intracelulární enzymy, v naprosté většině případů se vyskytují jako transmembránové proteiny vázané v membránách mitochondrií a endoplasmatického retikula [296].

Stejně jako ze savčích buněk mohou být cytochromy P450 z hub izolovány jako součást tzv. mikrosomální frakce, která během diferenciální centrifugace buněčných komponent sedimentuje přibližně při 100 000 g [299]. Zapojení cytochromů P450 (respektive mikrosomální frakce) při degradacích houbami bylo experimentálně ověřeno v případě PAU, chlorbenzoových kyselin, 17 α -ethinylestradiolu, pentachlorfenolu a některých organofosfátových pesticidů [293,299–304].

4.2 Využití enzymů ligninolytických hub při degradaci xenobiotik

Biodegradační a biotransformační potenciál enzymů ligninolytických hub byl demonstrován na velmi širokém spektru látek, jež zahrnují PCB, PAU, PCDD, PCDF, bisfenol A, pesticidy (DDT, pentachlorfenol, lindan, aldrin, dieldrin, neonikotinoidové insekticidy aj.), syntetická barviva, léčiva, látky používané v produktech osobní péče, bromované zpomalovače hoření, nitrosloučeniny a další [200,305–333].

K degradaci mohou být použity celé houbové kultury *in vivo*, nebo enzymatické preparáty z nich připravené (např. extracelulární tekutina, tedy médium, do kterého jsou extracelulární enzymy sekretovány během kultivace). Z hlavních ligninolytických enzymů má velký aplikační potenciál lakáza, která je obecně stabilnější než peroxidázy, nepotřebuje ke své katalytické funkci peroxid vodíku a jako vedlejší produkt je generována pouze voda. Na druhou stranu je kvůli jejímu nižšímu oxidačně-redukčnímu potenciálu (ve srovnání s peroxidázami) pro rozšíření substrátové specifity často nutná přítomnost mediátorů [290]. Použití mediátorů může v některých případech vést ke zvýšení toxicity z důvodu tvorby radikálů [334,335].

Dalším způsobem využití ligninolytických hub, především hlívy ústříčné (*P. ostreatus*, případně další druhy rodu *Pleurotus* [336]), je použití tzv. vyplozeného substrátu. Hlíva ústříčná patří mezi nejběžněji pěstované houby k potravinářským účelům, spolu s pečárkou dvouvýtrsou (*Agaricus bisporus*; žampion) a houževnatcem jedlým (*Lentinula edodes*; šitake). Hlíva je nejčastěji pěstována v balících naplněných slámou jakožto lignocelulózovým materiálem vhodným pro její růst a fruktifikaci. Po sklizni houbových plodnic je vyplozený substrát určen k likvidaci, nejčastěji kompostováním. Tento substrát však lze použít jako inokulum pro vnesení houbové kultury a produkovaných enzymů do kontaminované matrice. Vyplozený substrát hlívy

úspěšně byl použit k odstranění PCB, DDT, endokrinních disruptorů, pentachlorofenolu a PAU z půdy a odpadní či podzemní vody během laboratorních i pilotních testů [306,337–343]. Vzhledem k tomu, že přirozeným místem výskytu ligninolytických hub je dřevní hmota, při jejich aplikaci do půdy zajišťuje lignocelulózový materiál také substrát nezbytný pro jejich růst [202,340]. Vyplozený substrát není axenickou kulturou, obsahuje také nespecifickou mikroflóru bakterií a jiných druhů hub, které se na degradačních procesech mohou podílet také [340,342,343]. Přidání vyplozeného substrátu může také stimulovat mikroorganismy v kontaminované matici [202]. Kromě přímého použití mohou být z vyplozeného substrátu extrahovány enzymatické preparáty. Enzymy extrahované z vyplozeného substrátu byly úspěšně testovány například pro degradaci fenolických látek, PAU, acetaminofenu, sulfonamidů nebo tetrabrombisfenolu-A [344–347].

Využití ligninolytických hub při degradaci PCB je podrobně popsáno v kapitolách 5 (Mechanismus biodegradace PCB ligninolytickými houbami) a 6.2.3 (Mykoremediace).

5 Mechanismus biodegradace PCB ligninolytickými houbami

Schopnost degradace PCB byla popsána u různých rodů ligninolytických hub, například hlíva (*Pleurotus*), bránovitka (*Irpex*), kůrovka (*Phanerochaete*), šedopórka (*Bjerkandera*), žilnatka (*Phlebia*) či outkovka (taxonomické rody *Dichomitus*, *Trametes* či *Pycnoporus*) [200,201,203,348–354]. V literatuře již bylo popsáno několik kroků, které se uplatňují během degradace nebo transformace PCB ligninolytickými houbami. Při tomto procesu jsou zapojeny jak extracelulární, tak intracelulární enzymy. Produkty detekované během *in vivo* degradace PCB ligninolytickými houbami zahrnují OH-PCB, methoxylované PCB, chlorbenzoové kyseliny, chlorované benzylalkoholy a chlorované benzaldehydy a dále různé hydroxylované a methoxylované deriváty zmíněných kyselin, alkoholů a aldehydů [200,201,203]. Spektrum degradačních produktů PCB je však pravděpodobně mnohem širší díky velkému množství možných enzymatických i neenzymatických reakcí.

Jednotlivé druhy či kmeny ligninolytických hub se mezi sebou mohou lišit v přesných krocích degradace PCB, v závislosti na kultivačních podmínkách, sekreci ligninolytických enzymů apod. Předpokládaným iniciálním krokem degradace PCB je hydroxylace katalyzovaná cytochromem P450 za vzniku OH-PCB [200]. Tento krok v literatuře nicméně nikdy nebyl dokázán detekcí příslušného metabolitu po *in vitro* inkubaci houbové mikrosomální frakce s PCB. V některých pracích se lze také setkat s hypotézou účasti lakázy na iniciálním kroku, taktéž však bez detekovaných transformačních produktů [351,355]. Navíc je nepravděpodobné, že by lakázy byly schopny efektivně transformovat PCB bez přítomnosti mediátoru [356].

Některé další kroky již byly popsány detailněji (obrázek 6). OH-PCB mohou být lakázou transformovány za vzniku dimerů, které byly poprvé detekovány u ligninolytické houby *Pycnoporus cinnabarinus* (outkovka rumělková) [357]. V závislosti na polohách substituentů může během dimerizace dojít k současné dechloraci. Vznik dimerů byl pozorovaný i u lakázy houby *Trametes versicolor* (outkovka pestrá), a to i u pentachlorovaných OH-PCB [358]. Rychlost reakce OH-PCB s lakázou závisí na jejich strukturních charakteristikách, které lze vyjádřit pomocí parametrů jako ionizační energie a elektronegativita [359,360]. Z tohoto důvodu probíhá reakce OH-PCB s vyšším počtem chlorových substituentů (které mají vyšší ionizační energii) pomaleji než těch s nižším počtem, záleží však také na polohách těchto substituentů. Transformace

[illegible]

32

OH-PCB mohou dále podléhat methylaci za vzniku methoxylovaných PCB, což bylo zjištěno při jejich *in vivo* inkubaci se dvěma kmeny rodu *Phanerochaete* [201]. Jediná zmínka o transformaci methoxylovaných PCB pochází z téže práce, kde došlo k jejich hydroxylaci během *in vitro* inkubace s kmenem *Phanerochaete* sp. MZ142 [201].

Při studiu degradace chlorbenzoových kyselin ligninolytickými enzymy houževnatce tygrovaného (*Lentinus tigrinus*) nebyl zaznamenán jejich úbytek [301]. Pokles koncentrace byl však pozorován při inkubaci chlorbenzoových kyselin s mikrosomální frakcí tohoto druhu, která obsahuje cytochromy P450. Důkazem pro tento katalytický krok byla identifikace monohydroxylovaného derivátu chlorbenzoové kyseliny. Chlorbenzoové kyseliny mohou být dále také redukovány na chlorované benzaldehydy a následně na chlorované benzylalkoholy, přičemž tyto reakce probíhají i zpětně [201,361,363]. V literatuře byly všechny tyto intermediáty detekovány po *in vivo* degradaci několika různými kmeny ligninolytických hub [200,201]. *In vitro* inkubace s extracelulární tekutinou *P. ostreatus* potom ukázaly, že chlorované benzylalkoholy jsou transformovány na příslušné aldehydy a že v tomto případě velmi pravděpodobně nehrají roli majoritní ligninolytické enzymy [361]. Jednou z hypotéz je, že by za tuto oxidační reakci mohla být zodpovědná arylalkoholoxidáza, což ale v uvedené práci nebylo potvrzeno. U rekombinantně produkované arylalkoholoxidázy druhu *Pleurotus eryngii* byla již dříve zaznamenána schopnost oxidovat monochlorované benzylalkoholy na příslušné aldehydy a ty poté na chlorbenzoové kyseliny [284,364]. Chlorované benzaldehydy mohou být dále transformovány mangan-dependentními nebo independentními peroxidázami [361]. Tato reakce je výrazně usnadněna v přítomnosti glutathionu jako mediátoru, jako jediné intermediáty byly v tomto případě detekovány chlorované acetofenony, a to ve stopovém množství.

In vitro degradace různých OH-PCB, chlorovaných benzylalkoholů a chlorovaných benzaldehydů v přítomnosti extracelulárních tekutin hub *P. ostreatus* a *Irpex lacteus* (bránovitka mléčná) jsou součástí publikace 1 [361], hlavní výsledky byly popsány výše.

6 Přístupy k remediaci PCB

Pro odstranění PCB ze životního prostředí bylo vyvinuto mnoho metod, z nichž pouze některé se běžně používají v praxi, řada dalších je nadále rozvíjena. Aplikovatelnost daného přístupu je vždy ovlivněna řadou faktorů zahrnujících charakter dané lokality a znečištění (kongenerové složení, stáří a rozsah kontaminace, kombinace s dalšími polutanty apod.). Sanaci lze provádět přímo v místě znečištění (metody *in situ*) nebo je kontaminovaná matrice odtěžena nebo odčerpána a převezena do místa zpracování (metody *ex situ*), s čímž jsou spojené dodatečné náklady.

Obecně je nejjednodušším přístupem k remediaci přirozená atenuace, během které jsou polutanty rozkládány běžnými procesy, mezi něž patří chemické reakce, fotodegradace UV zářením, biodegradace přirozeně se vyskytujícími organismy aj. Postupem času také dochází k transportu látek (volatilizace, splach do povrchových a podzemních vod), a tím naředění znečištění v dané lokalitě [4]. PCB jsou však velmi stabilní molekuly odolné běžnému rozkladu. Vzhledem k lipofilní povaze PCB dále postupem času dochází k jejich sekvestraci v organické hmotě, čímž klesá biodostupnost pro organismy, a tím potenciál pro jejich biodegradaci. Rekalitranci a persistenci PCB, a tím nedostatečnou účinnost přirozené atenuace, dokládá relativně velké množství současných prací, které se stále zabývají lokalitami kontaminovanými v minulosti, včetně snahy o jejich sanaci [20,25,340,365–367].

Pro odstranění PCB ze životního prostředí je proto nezbytné využívat aktivních přístupů, které jsou nastíněny v následujících podkapitolách. Literární přehled shrnující nejnovější poznatky o fyzikálně-chemických a biologických remediačních metodách testovaných nebo již používaných k odstranění PCB ze životního prostředí je také předmětem publikace 4.

6.1 Fyzikálně-chemické přístupy

Fyzikálně-chemické přístupy jsou většinou charakterizovány vysokou účinností a spolehlivostí. K odstraňování PCB jsou fyzikálně-chemické metody, zejména spalování, využívány téměř výhradně. Mezi jejich hlavní nevýhody patří vysoké cenové náklady a technická náročnost, dále potom může např. při dekontaminaci půdy dojít ke znehodnocení jejích charakteristických vlastností.

6.1.1 Skládkování

Odpady s obsahem PCB je možné ukládat na skládkách nebezpečného odpadu. Tento způsob však nijak neřeší odstranění polutantů a v dnešní době je také nežádoucí z důvodu obecné politiky odpadového hospodářství. Skládkování může být využito, pokud v okolí není možnost využít jinou metodu odstranění PCB [368]. Nezbytné je zabezpečení skládky tak, aby nedocházelo k únikům kontaminantů do okolního prostředí.

6.1.2 Spalování

Pro spalování (incineraci) nebezpečného odpadu je charakteristická vysoká účinnost, s níž jsou PCB rozkládány. Kvůli vysokým nákladům je tato metoda zvláště vhodná pro odstraňování menšího množství materiálu s vysokým obsahem PCB. Jako jedno z rizik spojené se spalováním odpadu bývá uváděn vznik PCDD a PCDF během spalování [30,369,370]. Tento problém však bývá podstatně omezen při dodržení vhodných podmínek, především vysoké teploty (1200 °C), přebytku kyslíku, doby zdržení spalin (> 2 s) a jejich dostatečného dočištění s použitím elektrostatických odlučovačů, neutralizace a filtrace [371–373]. Ke spalování mohou být využívány cementářské pece, ve kterých se kontaminovaný materiál přidá do výrobního procesu, a díky velmi vysoké teplotě v peci dochází k rozkladu polutantů [372,373].

6.1.3 Stabilizace/solidifikace

Stabilizace/solidifikace je technika používaná pro snížení rizik spojených s polutanty tím, že jsou imobilizovány v inertních materiálech. Používá se jako předúprava materiálu před jeho uložením na skládku nebo případně dalším využitím. Často se využívá smíchání s cementem jako pojivem, další příměsi mohou tvořit vápenec, hydraulické vápno, oxid vápenatý, případně struska, popílek nebo aktivní uhlí [374–376]. Vysoký obsah organických látek může interferovat se stabilizací materiálu [377–379], tato metoda navíc nemusí být na matrice kontaminované PCB vždy vhodná [380]. Speciálním případem stabilizace je vitrifikace, při které jsou kontaminované matrice převedeny na sklo či do něj zataveny. Vlivem vysoké teploty dochází během tohoto procesu i k rozkladu polutantů. Vitrifikaci lze použít i *in situ*, kdy se využívá elektrického proudu generovaného elektrodami zavedenými přímo do půdy. Vzniklým teplem je půda přetavena na vysoce odolný a stabilní skelný materiál [381]. Vitrifikace však patří mezi nejnákladnější techniky [382].

6.1.4 Extrakce rozpouštědly

PCB mohou být z půdy extrahovány různými organickými rozpouštědly, jako je např. izopropylalkohol, hexan, aceton, dimethylether apod. [383–386]. Extrakční rozpouštědlo je purifikováno a může být znovu použito během několika cyklů. Samotná extrakce neústí v rozklad PCB, pouze sníží množství materiálu nutného ke zpracování dalšími technologiemi (např. spalování, fotokatalýza, chemická redukce) [387]. K extrakci je možné používat rozpouštědla za zvýšeného tlaku a teploty, v subkritickém (voda) či superkritickém stavu (voda, CO₂) [388]. Při přidání peroxidu vodíku nebo kyslíku mohou být PCB během extrakce vodou v superkritickém stavu také oxidovány a rozkládány [389,390]. Při tomto procesu však může dojít k vzniku PCDD a PCDF [372] a jeho technologická aplikace je navíc ztížena korozí způsobenou precipitací solí a vznikem kyselin [391,392].

6.1.5 Bazicky katalyzovaná destrukce

Bazicky katalyzovaná destrukce funguje na principu redukce a rozkladu (nejen) halogenovaných polutantů v přítomnosti zásad [373]. Po namletí a smísení kontaminovaného materiálu s hydrogenuhlíčanem sodným jsou PCB desorbovány v rotační peci (200–400 °C) v přítomnosti hydroxidu sodného, katalyzátoru (např. kovy, grafit) a oleje s vysokým bodem varu, který slouží jako donor vodíku [387,393,394]. Při dalším zahřívání této směsi se uvolňuje atomární vodík, který je vysoce reaktivní a nahrazuje atomy chloru v PCB. Vzhledem k nižším teplotám při aplikaci se jedná o metodu s menšími náklady než je spalování, dle studie posuzování životního cyklu by se dokonce mohlo jednat o technologii s nižšími dopady na životní prostředí než je klasické spalování [371].

6.1.6 Sorpce

Pro sorpci polutantů je jedním z nejpoužívanějších materiálů aktivní uhlí, které snižuje jejich biodostupnost, a tím brání bioakumulaci v organismech [395,396]. V rámci remediací je aktivní uhlí využíváno také *in situ*, a to především ke snížení biodostupnosti PCB v sedimentech [396,397]. Ačkoliv je tato metoda velice vhodná pro snížení bezprostředního rizika, PCB jsou pouze sorbovány na aktivním uhlí a nejsou nijak odstraňovány. Aktivní uhlí se může s kontaminovaným materiálem přímo smíchat nebo se aplikuje jako vrstva řádově několika milimetrů při tzv. cappingu [398]. Tato vrstva je se sedimentem poté postupně míchána přirozenou bioturbací. Při použití práškového

aktivního uhlí, které má nejvyšší sorpční kapacitu díky malé velikosti částic ($< 200 \mu\text{m}$), může dojít ke zvýšení toxicity vůči exponovaným bentickým organismům [395,399,400]. Pozitiva plynoucí ze snížení akumulace v potravních sítích však pravděpodobně převažují [398]. V komerčních přípravcích se aktivní uhlí často mísí mj. s jílovými materiály, které snižují jeho toxicitu a navíc usnadňují jeho aplikaci do sedimentu [396,400–404]. Kromě aktivního uhlí je možné k sorpci použít také různé typy upraveného biocharu [405,406].

6.1.7 Elektroremediace

Při elektroremediacích je využíváno elektrického proudu generovaného s použitím elektrod, vlivem čehož dochází k mobilizaci polutantů (především ionty) a jejich depozici u elektrod [407]. Protože PCB jsou neutrální molekuly, v elektrickém poli se pohybují převážně prostřednictvím elektroosmotického toku a obecně u nich tato metoda nedosahuje vysoké účinnosti, často je navíc nutný přídavek surfaktantů [408–412]. Oxidace PCB radikály vzniklými při elektroremediaci je často málo účinná a je nutné ji spojit například s chemickou oxidací nebo reduktivní dechlorací nanočásticemi kovů [413–416].

6.1.8 Chemická oxidace a redukce

Chemické redukce a oxidace bývají součástí ostatních remediačních metod, případně mohou být aplikovány samostatně. PCB mohou být redukovány (dechlorovány) s použitím nulamocných kovů, nejčastěji nanoželeza, případně bimetalických katalyzátorů, jako koncový produkt však většinou vzniká bifenyl [417]. Jako oxidační činidla potom mohou sloužit peroxodisíran sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), Fentonovo činidlo (Fe^{2+} a H_2O_2) nebo reaktivní anionty $[\text{FeO}_4]^{2-}$ (feráty) [387]. Při pokročilých oxidačních metodách, které jsou využívány především při úpravě vod, jsou polutanty oxidovány hydroxylovými radikály produkovanými ozonizací, působením UV záření (často v kombinaci s peroxidem vodíku nebo oxidem titaničitým) či při reakci Fentonova činidla [418]. Tyto principy lze využít i při dekontaminaci půd [419].

6.1.9 Mechanochemická destrukce

Mezi metody s vysokou účinností patří mechanochemická destrukce, při které mohou být PCB rozkládány mletím v kulovém mlýnu s použitím aditiv ve formě kovů alkalických zemin, vápence, oxidu vápenatého či nulamocných kovů [420–422]. Při mletí s aditivou se kromě rozrušení chemických vazeb vlivem mechanického napětí uplatňují

také chemické reakce zahrnující oxidaci, hydrolyzu, dehalogenaci apod. [423]. Za určitých podmínek představuje potenciální riziko tvorba PCDD a PCDF [421,424].

6.2 Biologické přístupy

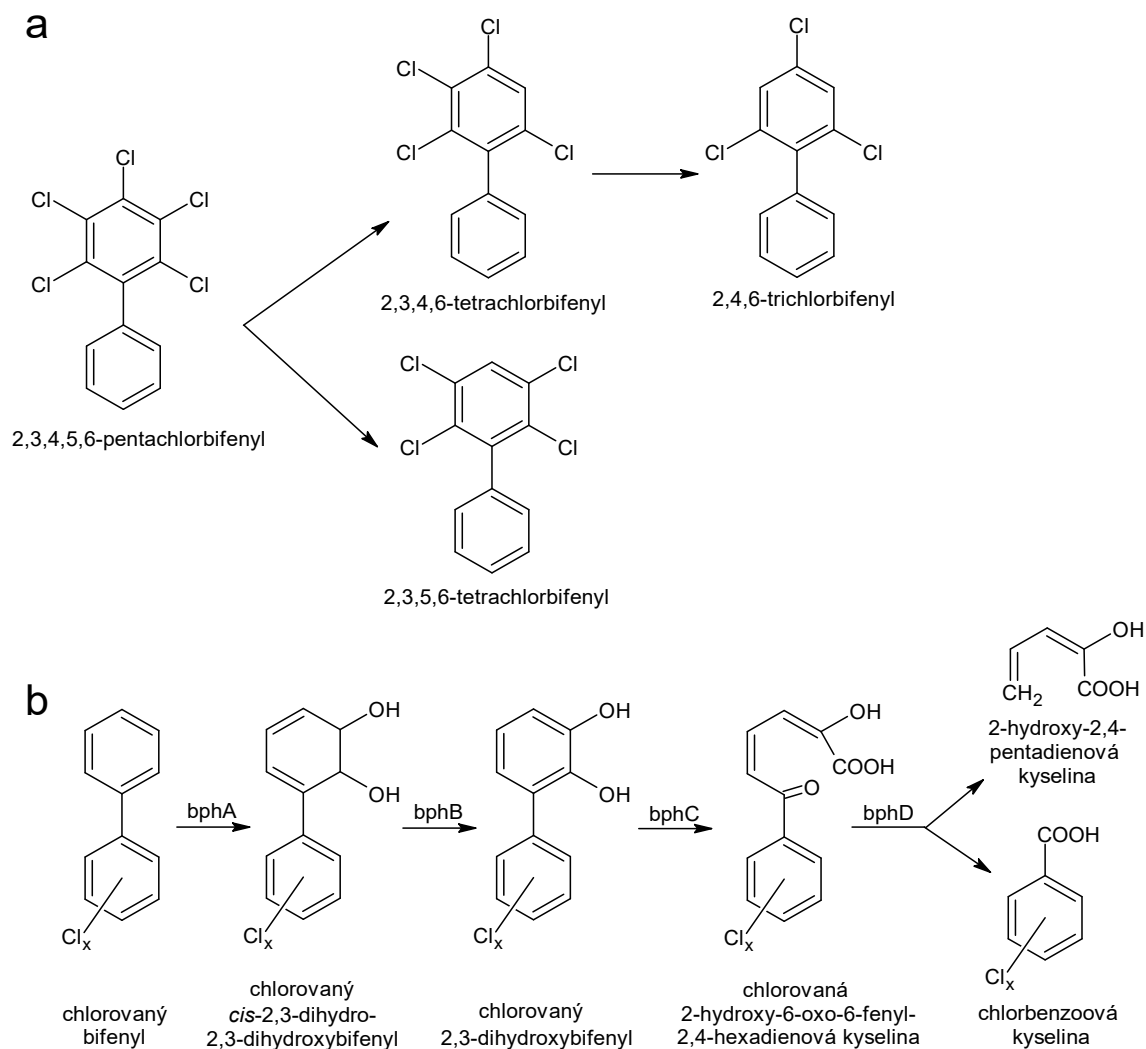
Biologické přístupy k remediaci obecně charakterizují především nízké náklady a relativní šetrnost k životnímu prostředí. Na rozdíl od běžně používaných fyzikálně-chemických metod ale bývají méně spolehlivé a vykazují nižší účinnost, především u rekalcitrantních polutantů, ke kterým se PCB řadí. Další nevýhodou může být kumulace toxických produktů.

6.2.1 Bakteriální degradace

K biodegradaci PCB v životním prostředí dochází především působením bakterií, a to prostřednictvím dvou hlavních degradačních mechanismů, které jsou znázorněny na obrázku 7. PCB s vysokým počtem chlorových substituentů mohou sloužit jako terminální akceptory elektronů při anaerobní dechloraci (např. bakterie rodu *Dehalococcoides*) za vzniku kongenerů o nižším stupni chlorace (obrázek 7a). Přednostně dochází k dechloraci v polohách *meta* a *para*, vzácněji v poloze *ortho* [425,426]. Částečná změna kongenerového zastoupení, která je přisuzována dechloraci anaerobních bakterií, byla zaznamenána především v sedimentech, dále také na skládkách, v podzemní vodě a v odpadní vodě ve stokách [72–75,427–429].

Méně chlorované PCB se mohou účastnit kometabolických procesů aerobních bakterií. Některé bakterie (např. modelové kmeny *Paraburkholderia xenovorans* LB400, *Rhodococcus* sp. RHA1) disponují geny mj. pro bifenyloxygenázu, která vnáší dva atomy kyslíku do molekuly PCB za vzniku dihydroxylovaných PCB (obrázek 7b). Obecně jsou tímto způsobem snadněji transformovány kongenery, ve kterých je jeden aromatický kruh zcela prostý substituentů, na tomto kruhu (nebo na méně substituovaném kruhu) potom probíhá oxidace [430]. Tuto tzv. horní bifenylovou dráhu dále tvoří enzymy, které štěpí aromatický kruh za konečného vzniku chlorbenzoové kyseliny a alifatické hydroxykyseliny [431]. V případě vzniku nesubstituované alifatické hydroxykyseliny je tato dále enzymaticky transformována na acetylkoenzym A, který vstupuje do citrátového cyklu. Chlorbenzoové kyseliny mohou být dále transformovány v závislosti na poloze substituentů. Dioxygenázy transformují *o*-chlorbenzoovou kyselinu na příslušný dihydroxylovaný intermediát, ze kterého spontánně vzniká benzen-1,2-diol (katechol) [432]. Z *m*-chlorbenzoové kyseliny obdobně vzniká

3-chlorkatechol, který je dále metabolizován a dechlorován. Transformace *p*-chlorbenzoové kyseliny probíhá mj. přes dehalogenační a oxygenační reakce za vzniku dihydroxybenzoové kyseliny.



Obrázek 7 Schématické znázornění bakteriální degradace PCB: (a) příklad anaerobní dechlorace 2,3,4,5,6-pentachlorobiphenylu; (b) horní bifenylová dráha aerobní degradace PCB v případě substituce pouze na jednom kruhu; bphA, bifenyl-2,3-dioxygenáza; bphB, *cis*-2,3-dihydro-2,3-dihydroxybiphenyldehydrogenáza; bphC, 2,3-dihydroxybiphenyl-1,2-dioxygenáza; bphD, 2-hydroxy-6-oxo-6-phenyl-2,4-hexadienoáthydroxyláza. Upraveno dle [431–433].

Oba typy bakteriální degradace závisí kromě počtu chlorových substituentů také na jejich polohách, díky čemuž je biodegradace PCB pomalá a nekompletní. Obecnými limitujícími faktory pro degradaci PCB autochtonními bakteriemi jsou také nízká abundance kmenů schopných degradace PCB, nízká exprese genů pro příslušné enzymy, nutnost jejich indukce dostatečnou úrovní znečištění, preference jiných substrátů a v neposlední řadě také kumulace chlorbenzoových kyselin jako koncových metabolitů [425,426,432,434–436]. Souběžný výskyt genů jak pro enzymy horní bifenylové dráhy, tak pro enzymy degradace chlorbenzoových kyselin u stejného druhu není častý [437]. Chlorbenzoové kyseliny navíc vykazují akutní toxicitu a mohou inhibovat další průběh degradace [226,438,439].

6.2.2 Fytoremediace

Fytoremediační postupy využívají schopnosti rostlin extrahovat polutanty (fytoextrakce), ukládat je ve svých tělech (fytostabilizace), rozkládat je nebo modifikovat (fytoodegradace/fytotransformace), případně je z půdy odstranit během respirace (fytovolatilizace těkavých látek). Při rozkladu polutantů se také uplatňuje tzv. rhizoremediace, tedy zapojení organismů v rhizosféře, především hub a bakterií, do degradačních procesů. Tato součást fytoremediačních postupů bývá nejvýznamnějším mechanismem degradace polutantů. Vysazením rostlin na kontaminovanou půdu dojde ke stimulaci přítomné mikroflóry, která je adaptovaná na dané znečištění [366]. Rostlinami běžně zkoumanými pro degradaci PCB jsou rychle rostoucí dřeviny jako topol (např. *Populus nigra*) a dále rostliny z čeledi lipnicovitých (kostřava rákosovitá – *Festuca arundinacea*, jílek mnohokvětý – *Lolium multiflorum*), bobovitých (tolice vojtěška – *Medicago sativa*) nebo tykvovitých (tykev obecná – *Cucurbita pepo*, okurka setá – *Cucumis sativus*) [366,367,440–442]. Rostliny samotné jsou schopny svými enzymy (mj. cytochromy P450, peroxidázy, sulfotransferázy) transformovat PCB na hydroxylované, methoxylované a síru obsahující metabolity [171,192,193]. Přímé zapojení rostlin v transformaci PCB je však výrazně limitováno biodostupností a také příjmem a transportem těchto nepolárních sloučenin rostlinnými pletivy [443]. U remediace půd s obsahem PCB mají tedy rostliny především funkci biostimulace přítomných mikroorganismů kořenovými exudáty, které jim slouží jako zdroj uhlíku, donory elektronů pro anaerobní respiraci, induktory (např. fenolické látky) bakteriálních enzymů nebo přímo specifických bakteriálních druhů, případně působí jako surfaktanty zvyšující biodostupnost PCB v půdě [444].

6.2.3 Mykoremediace

Vedle bakterií patří houby k nejvýznamnějším rozkladačům organické hmoty. Tyto rozkladné procesy se uplatňují i při degradaci xenobiotik v životním prostředí, obecně jsou ale mechanismy hub velmi málo prozkoumané. Houbové hyfy snadno pronikají do různých substrátů, které tím kolonizují, navíc mohou díky produkci extracelulárních enzymů se širokou substrátovou specifikou atakovat velké množství strukturně odlišných látek včetně PCB.

Několik studií bylo zaměřeno na izolaci hub z kontaminovaných matric s cílem identifikovat perspektivní organismy schopné degradace PCB. K takto popsaným rodům patří *Penicillium*, *Scedosporium*, *Fusarium*, *Aspergillus*, *Acremonium*, *Doratomyces*, *Myceliophthora*, *Phoma* nebo *Thermoascus* [445–448]. Některé z těchto organismů pak byly samostatně nebo v konsorciu aplikovány do kontaminované půdy. Germain *et al.* např. aplikovali pět kmenů vréckovýtrusných hub spolu s přísadkou surfaktantů do kontaminované půdy, ze které byly tyto houby předtím izolovány [449]. Po třech měsících byl zaznamenán pokles koncentrace PCB z 850 na 604 mg/kg. Po aplikaci do méně kontaminované půdy (36 mg/kg) však degradace zaznamenána nebyla, což mohlo být způsobeno např. odlišným kongenerovým složením nebo nutností indukce příslušných enzymů. Sage *et al.* zaznamenali pouze nízký úbytek PCB po aplikaci konsorcia šesti druhů Askomycet do kontaminované půdy (18,7 %) a sedimentu (33,3 %) [447].

Další možností využití hub při remediaci PCB je aplikace ligninolytických hub (viz také kapitoly 4 a 5). Využití hub *I. lacteus* a *Trametes sanguinea* bylo dokonce navrženo jako postup pro odstranění PCB z kontaminovaných olejů [450]. V uměle kontaminované půdě bioaugmentované druhy *T. sanguinea* a *Pleurotus sajor-caju* kultivovanými na bagase (zbytkový materiál vznikající po zpracování cukrové třtiny) byla zaznamenána 90% degradace PCB spolu s poklesem toxicity [451]. Z hlediska degradace PCB je perspektivní především *P. ostreatus* [200,202]. Tento druh například vykazoval účinnější degradaci než *I. lacteus* při degradaci PCB v historicky kontaminované půdě [202]. Po smíchání půdy s pšeničnou slámou inokulovanou houbou *P. ostreatus* bylo po 12 týdnech odstraněno 50,5 % PCB z rhizosféry (původní koncentrace 169 mg/kg), 41,3% ze svrchní vrstvy (původní koncentrace 376 mg/kg) a 15,5 % z ostatních částí půdy (původní koncentrace 706 mg/kg) [202]. Během degradace byla zaznamenána kumulace 2,3,6-trichlorbenzoové kyseliny (ostatní chlorbenzoové kyseliny byly detekovány pouze

ve stopových množstvích). Mykoremediace PCB v půdě byla dále také testována s použitím vyplozeného substrátu hlívy ústříčné z komerčních pěstíren. Po osmi měsících inkubace tohoto substrátu s kontaminovanou půdou (10 tun, původní koncentrace 9 mg/kg) bylo odstraněno 94 % PCB [340]. V obou uvedených pracích [202,340] došlo také ke stimulaci bakterií, které mohly být zapojeny v degračních procesech (identifikace druhů, u nichž byla v minulosti zjištěna schopnost degradace PCB, nebo přímo identifikace transkripce genů *bphA*).

Použití vyplozeného substrátu k sorpci PCB z vody prostřednictvím reaktoru se zkrápěným lože a jejich následné biodegradaci je předmětem publikace 2 [341]. Kontaminovaná podzemní voda z lokality bývalé obalovny živičných směsí, kde se PCB v minulosti používaly, obsahovala 0,1–1 µg/l PCB. Po 71 dnech bylo odstraněno 82, 80, 65 a 30–50 % di-, tri-, tetra- a pentachlorovaných PCB. U PCB se šesti a sedmi chlorovými substituenty úbytek zaznamenán nebyl.

Cíle disertační práce

PCB patří mezi rekalcitrantní sloučeniny a jejich rozklad v životním prostředí probíhá velmi pomalu a neúčinně. Tato disertační práce je zaměřená na studium biodegradace PCB ligninolytickými houbami, které jsou jednou z nejperspektivnějších skupin mikroorganismů z hlediska svých degradačních schopností. V rámci práce byl studován mechanismus degradace vybraných transformačních produktů PCB ligninolytickými houbami a dále využití degradačního potenciálu tzv. vyplozeného substrátu hlívy ústříčné z komerční pěstírny k sorpci a biodegradaci PCB z historicky kontaminované podzemní vody.

Díličmi cíli disertační práce byly:

1. studium mechanismu degradace PCB extracelulárními enzymy ligninolytických hub *P. ostreatus* a *I. lacteus*, konkrétně degradace transformačních produktů PCB – OH-PCB, chlorovaných benzaldehydů a chlorovaných benzylalkoholů
2. optimalizace odstranění PCB z vodných matric prostřednictvím laboratorních testů a zhodnocení aplikace vyplozeného substrátu hlívy ústříčné v rámci pilotního zkrápěného bioreaktoru s cílem odstranění PCB z reálné podzemní vody
3. shrnutí poznatků získaných během práce s vyplozeným substrátem ve formě pracovního protokolu
4. vytvoření literárního přehledu shrnujícího aktuální poznatky o remediačních metodách vyvíjených pro odstranění PCB z reálných environmentálních matric

Závěry

1. Byla testována *in vitro* degradace OH-PCB, chlorovaných benzylalkoholů a chlorovaných benzaldehydů extracelulárními tekutinami ligninolytických hub, především kmene *P. ostreatus* 3004 (publikace 1).

Extracelulární tekutina tohoto kmene, která obsahovala převážně lakázu a menší množství mangan-dependentní peroxidázy, byla schopná degradovat OH-PCB, přičemž degradační účinnost závisela na počtu a polohách chlorových substituentů. Odstranění některých OH-PCB bylo výrazně usnadněno při přidavku lakázových mediátorů syringaldehydu a 1-hydroxybenzotriazolu. Identifikovanými metabolity (detekovanými ve stopovém množství) byly monochlorovaný dibenzofuran a monochlorbenzoová kyselina.

V přítomnosti extracelulární tekutiny kmene *P. ostreatus* 3004 dále také probíhala oxidace chlorovaných benzylalkoholů na příslušné chlorované benzaldehydy, které se převážně kumulovaly v reakční směsi. Účinnost konverze byla opět závislá na poloze substituentů. Na tomto kroku se pravděpodobně nepodílejí hlavní ligninolytické enzymy.

Při inkubaci chlorovaných benzaldehydů s extracelulární tekutinou kmene *I. lacteus* 617/93, která obsahovala mangan-dependentní a independentní peroxidázu, byla zaznamenána jejich degradace, a to především při použití glutathionu jako mediátoru. Identifikovanými metabolity byly monochlorované a dichlorované acetofenony (stopová množství).

Z poznatků vyplývajících z literatury je pravděpodobné, že k degradaci PCB je nutná přítomnost celé houbové kultury, ne pouze extracelulárních enzymů. Výsledky této disertační práce navíc naznačují, že pro komplexní odstranění PCB a jejich degradačních produktů bude nutná kombinace více druhů ligninolytických hub produkujících různé enzymy. Závislost některých přeměn na přidavku mediátorů je dalším úskalím, nicméně přírodní materiály, jakým je například vyplozený substrát, mohou některé látky působící jako mediátory obsahovat.

2. Byla provedena optimalizace odstranění PCB z vody s použitím vyplozeného substrátu hlívy ústříčné (publikace 2). Nejprve byla degradace testována v laboratorním měřítku (kolonový reaktor o pracovním objemu 1 litr naplněný vyplozeným substrátem hlívy smíchaným s čerstvým slámovým substrátem), přičemž nejvyšší degradace (87 %)

bylo dosaženo v uspořádání s nízkým kontinuálním průtokem. Nejprve dochází k sorpci PCB z vody a ty jsou následně transformovány a degradovány druhem *P. ostreatus* i přítomnou nespecifickou mikroflórou.

Optimalizovaný postup byl poté převeden do pilotního měřítka (reaktor o pracovním objemu 500 litrů) a testován pro odstranění PCB z reálně kontaminované podzemní vody. V daném uspořádání bylo dosaženo odstranění 82 % dichlorovaných PCB, 80 % trichlorovaných PCB, 65 % tetrachlorovaných PCB a 30–50 % pentachlorovaných PCB. U hexa- a heptachlorovaných PCB úbytek zaznamenán nebyl. Jako degradační produkty byly identifikovány chlorbenzoové kyseliny, a to především v reaktorovém efluentu. Akutní toxicita byla posouzena na základě stanovení inhibice bioluminiscence bakterie *A. fischeri*. Pouze v prvním odběru reaktorového efluentu (po 24 h) byla zaznamenána inhibice luminiscence (15% pokles), výsledky však naznačovaly, že tuto slabou toxicitu vykazoval samotný koncentrovaný vodný extrakt slámového substrátu, ne vzniklé metabolity.

3. Byl vytvořen pracovní postup aplikace vyplozeného substrátu pro remediaci vodných matric kontaminovaných PCB (publikace 3).

4. Byl vytvořen přehled současných poznatků o fyzikálně-chemických, biologických a kombinovaných přístupech k remediaci historicky kontaminovaných matric (publikace 4). Sanace těchto matric je komplikovaná, neboť postupem času dochází k sekvestraci PCB, poklesu jejich (bio)dostupnosti a také změně kongenerového zastoupení ve prospěch více rekalcitrantních sloučenin. To má často za následek nižší účinnost remediačních metod při jejich aplikaci na reálné matrice oproti laboratorním testům provedeným se standardy nebo uměle kontaminovanými materiály. Velký potenciál má kombinace technik s odlišným principem, např. kombinace nanoremediace nebo termálních technik s bioremediací. Obecně však v řadě studií chybí komplexní zhodnocení toxicity a také přesná identifikace degradačních produktů a popis celkového mechanismu odstranění PCB.

Literatura

1. Ballschmiter, K., Zell, M. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography - Composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures. *Fresenius' Zeitschrift für Anal. Chemie* 1980, 302, 20–31, doi:10.1007/BF00469758
2. Mills, S.A., Thal, D.I., Barney, J. A summary of the 209 PCB congener nomenclature. *Chemosphere* 2007, 68, 1603–1612, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03.052
3. Opperhulzen, A., Gobas, F.A.P.C., Van der Steen, J.M.D., Hutzinger, O. Aqueous Solubility of Polychlorinated Biphenyls Related to Molecular Structure. *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, 638–646, doi:10.1021/es00171a004
4. Erickson, M.D. Environmental PCB forensics: processes and issues. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27, 8926–8937, doi:10.1007/s11356-019-07416-9
5. Erickson, M.D., Kaley, R.G. Applications of polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2011, 18, 135–151, doi:10.1007/s11356-010-0392-1
6. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — A mass balance approach: 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* 2002, 290, 181–198, doi:10.1016/S0048-9697(01)01075-0
7. Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — A mass balance approach. 3. An update. *Sci. Total Environ.* 2007, 377, 296–307, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.02.026
8. Jensen, S. The PCB Story. *Ambio* 1972, 1, 123–131
9. Lauby-Secretan, B., Loomis, D., Grosse, Y., El Ghissassi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H., Straif, K. Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *Lancet Oncol.* 2013, 14, 287–288, doi:10.1016/S1470-2045(13)70104-9
10. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), Text of the Convention and Annexes (Revised in 2019). Dostupné online: <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx> [cit. 28. 6. 2021]
11. Feng, H., Cochran, J.K., Lwiza, H., Brownawell, B.J., Hirschberg, D.J. Distribution of heavy metal and PCB contaminants in the sediments of an urban estuary: The Hudson River. *Mar. Environ. Res.* 1998, 45, 69–88, doi:10.1016/S0141-1136(97)00025-1
12. Martinez, A., Norström, K., Wang, K., Hornbuckle, K.C. Polychlorinated biphenyls in the surficial sediment of Indiana Harbor and Ship Canal, Lake Michigan. *Environ. Int.* 2010, 36, 849–854, doi:10.1016/j.envint.2009.01.015
13. Nelson, W.G., Bergen, B.J. The New Bedford Harbor Superfund site long-term monitoring program (1993–2009). *Environ. Monit. Assess.* 2012, 184, 7531–7550, doi:10.1007/s10661-012-2517-0
14. Turrio-Baldassarri, L., Alivernini, S., Carasi, S., Casella, M., Fuselli, S., Iacovella, N., Iamiceli, A.L., La Rocca, C., Scarcella, C., Battistelli, C.L. PCB, PCDD and PCDF contamination of food of animal origin as the effect of soil pollution and the cause of human exposure in Brescia. *Chemosphere* 2009, 76, 278–285, doi:10.1016/j.chemosphere.2009.03.002
15. Park, J.S., Linderholm, L., Charles, M.J., Athanasiadou, M., Petrik, J., Kocan, A., Drobna, B., Trnovec, T., Bergman, Å., Hertz-Picciotto, I. Polychlorinated biphenyls and their hydroxylated metabolites (OH-PCBs) in pregnant women from eastern Slovakia. *Environ. Health Perspect.* 2007, 115, 20–27, doi:10.1289/ehp.8913
16. Kocan, A., Petrik, J., Jursa, S., Chovancova, J., Drobna, B. Environmental contamination with

- polychlorinated biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia. *Chemosphere* 2001, 43, 595–600, doi:10.1016/S0045-6535(00)00411-2
17. Petrik, J., Drobna, B., Pavuk, M., Jursa, S., Wimmerova, S., Chovancova, J. Serum PCBs and organochlorine pesticides in Slovakia: Age, gender, and residence as determinants of organochlorine concentrations. *Chemosphere* 2006, 65, 410–418, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.02.002
 18. Mitoma, C., Uchi, H., Tsukimori, K., Yamada, H., Akahane, M., Imamura, T., Utani, A., Furue, M. Yusho and its latest findings—A review in studies conducted by the Yusho Group. *Environ. Int.* 2015, 82, 41–48, doi:10.1016/j.envint.2015.05.004
 19. Guo, J., Romanak, K., Westenbroek, S., Li, A., Kreis, R.G., Hites, R.A., Venier, M. Updated Polychlorinated Biphenyl Mass Budget for Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 12455–12465, doi:10.1021/acs.est.7b02904
 20. Vitali, M., Castellani, F., Fragassi, G., Mascitelli, A., Martellucci, C., Diletti, G., Scamosci, E., Astolfi, M.L., Fabiani, L., Mastrantonio, R., *et al.* Environmental status of an Italian site highly polluted by illegal dumping of industrial wastes: The situation 15 years after the judicial intervention. *Sci. Total Environ.* 2021, 762, 144100, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144100
 21. Watanabe, S., Laovakul, W., Boonyathumanondh, R., Tabucanon, M.S., Ohgaki, S. Concentrations and composition of PCB congeners in the air around stored used capacitors containing PCB insulator oil in a suburb of Bangkok, Thailand. *Environ. Pollut.* 1996, 92, 289–297, doi:10.1016/0269-7491(95)00113-1
 22. Morgan, E.J., Lohmann, R. Dietary uptake from historically contaminated sediments as a source of PCBs to migratory fish and invertebrates in an urban estuary. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 5444–5449, doi:10.1021/es100450f
 23. Ololade, I.A., Arogunrerin, I.A., Oladoja, N.A., Ololade, O.O., Alabi, A.B. Concentrations and Toxic Equivalency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyl (PCB) Congeners in Groundwater Around Waste Dumpsites in South-West Nigeria. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2021, 80, 134–143, doi:10.1007/s00244-020-00790-3
 24. Carlsson, P., Breivik, K., Brorström-Lundén, E., Cousins, I., Christensen, J., Grimalt, J.O., Halsall, C., Kallenborn, R., Abass, K., Lammel, G., *et al.* Polychlorinated biphenyls (PCBs) as sentinels for the elucidation of Arctic environmental change processes: a comprehensive review combined with ArcRisk project results. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25, 22499–22528, doi:10.1007/s11356-018-2625-7
 25. Di Guardo, A., Terzaghi, E., Raspa, G., Borin, S., Mapelli, F., Chouaia, B., Zanardini, E., Morosini, C., Colombo, A., Fattore, E., *et al.* Differentiating current and past PCB and PCDD/F sources: The role of a large contaminated soil site in an industrialized city area. *Environ. Pollut.* 2017, 223, 367–375, doi:10.1016/j.envpol.2017.01.033
 26. Dat, N.D., Huang, Y.J., Hsu, Y.C., Chang, M.B. Emission characteristics of dl-PCNs, PCDD/Fs, and dl-PCBs from secondary copper metallurgical plants: Control technology and policy. *Chemosphere* 2020, 253, 126651, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126651
 27. Collina, E., Lasagni, M., Piccinelli, E., Pitea, D., Bortolami, M., Franzoni, F. PCDD/F and dioxin-like PCB minimization: A 13-year experimental study along the flue gas cleaning system of a secondary aluminium refining plant. *Chemosphere* 2017, 181, 409–417, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.097
 28. Fujimori, T., Toda, A., Mukai, K., Takaoka, M. Incineration of carbon nanomaterials with sodium chloride as a potential source of PCDD/Fs and PCBs. *J. Hazard. Mater.* 2020, 382, 121030, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121030
 29. Zou, L., Ni, Y., Gao, Y., Tang, F., Jin, J., Chen, J. Spatial variation of PCDD/F and PCB emissions and their composition profiles in stack flue gas from the typical cement plants in China.

Chemosphere 2018, *195*, 491–497, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.12.114

30. Gabryszewska, M., Gworek, B. Impact of municipal and industrial waste incinerators on PCBs content in the environment. *PLoS One* 2020, *15*, e0242698, doi:10.1371/journal.pone.0242698
31. Yang, L., Liu, G., Zheng, M., Jin, R., Zhu, Q., Zhao, Y., Zhang, X., Xu, Y. Atmospheric occurrence and health risks of PCDD/Fs, polychlorinated biphenyls, and polychlorinated naphthalenes by air inhalation in metallurgical plants. *Sci. Total Environ.* 2017, *580*, 1146–1154, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.12.071
32. Zhao, S., Jones, K.C., Li, J., Sweetman, A.J., Liu, X., Xu, Y., Wang, Y., Lin, T., Mao, S., Li, K., et al. Evidence for Major Contributions of Unintentionally Produced PCBs in the Air of China: Implications for the National Source Inventory. *Environ. Sci. Technol.* 2020, *54*, 2163–2171, doi:10.1021/acs.est.9b06051
33. Song, S., Xue, J., Lu, Y., Zhang, H., Wang, C., Cao, X., Li, Q. Are unintentionally produced polychlorinated biphenyls the main source of polychlorinated biphenyl occurrence in soils? *Environ. Pollut.* 2018, *243*, 492–500, doi:10.1016/j.envpol.2018.09.027
34. Vorkamp, K. An overlooked environmental issue? A review of the inadvertent formation of PCB-11 and other PCB congeners and their occurrence in consumer products and in the environment. *Sci. Total Environ.* 2016, *541*, 1463–1476, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.10.019
35. Shang, H., Li, Y., Wang, T., Wang, P., Zhang, H., Zhang, Q., Jiang, G. The presence of polychlorinated biphenyls in yellow pigment products in China with emphasis on 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11). *Chemosphere* 2014, *98*, 44–50, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.075
36. Hites, R.A. Atmospheric Concentrations of PCB-11 Near the Great Lakes Have Not Decreased since 2004. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2018, *5*, 131–135, doi:10.1021/acs.estlett.8b00019
37. Hu, D., Hornbuckle, K.C. Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments. *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44*, 2822–2827, doi:10.1021/es902413k
38. Guo, J., Capozzi, S.L., Kraeutler, T.M., Rodenburg, L.A. Global distribution and local impacts of inadvertently generated polychlorinated biphenyls in pigments. *Environ. Sci. Technol.* 2014, *48*, 8573–8580, doi:10.1021/es502291b
39. Rodenburg, L.A., Guo, J., Du, S., Cavallo, G.J. Evidence for unique and ubiquitous environmental sources of 3,3'-dichlorobiphenyl (PCB 11). *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44*, 2816–2821, doi:10.1021/es901155h
40. Herkert, N.J., Jahnke, J.C., Hornbuckle, K.C. Emissions of Tetrachlorobiphenyls (PCBs 47, 51, and 68) from Polymer Resin on Kitchen Cabinets as a Non-Aroclor Source to Residential Air. *Environ. Sci. Technol.* 2018, *52*, 5154–5160, doi:10.1021/acs.est.8b00966
41. Mao, S., Zhang, G., Zhao, S., Li, J., Liu, X., Cheng, Z., Zhong, G., Malik, R.N., Liu, X. High Abundance of Unintentionally Produced Tetrachlorobiphenyls (PCB47/48/75, 51, and 68) in the Atmosphere at a Regional Background Site in East China. *Environ. Sci. Technol.* 2019, *53*, 3464–3470, doi:10.1021/acs.est.8b07286
42. Chen, S.J., Tian, M., Zheng, J., Zhu, Z.C., Luo, Y., Luo, X.J., Mai, B.X. Elevated levels of polychlorinated biphenyls in plants, air, and soils at an e-waste site in southern China and enantioselective biotransformation of chiral PCBs in plants. *Environ. Sci. Technol.* 2014, *48*, 3847–3855, doi:10.1021/es405632v
43. Moeckel, C., Breivik, K., Nøst, T.H., Sankoh, A., Jones, K.C., Sweetman, A. Soil pollution at a major West African E-waste recycling site: Contamination pathways and implications for potential mitigation strategies. *Environ. Int.* 2020, *137*, 105563, doi:10.1016/j.envint.2020.105563
44. Prithiviraj, B., Chakraborty, P. Atmospheric polychlorinated biphenyls from an urban site near

informal electronic waste recycling area and a suburban site of Chennai city, India. *Sci. Total Environ.* 2020, 710, 135526, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135526

45. Kaifie, A., Schettgen, T., Bertram, J., Löhndorf, K., Waldschmidt, S., Felten, M.K., Kraus, T., Fobil, J.N., Küpper, T. Informal e-waste recycling and plasma levels of non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (NDL-PCBs) – A cross-sectional study at Agbogbloshie, Ghana. *Sci. Total Environ.* 2020, 723, 138073, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138073
46. Chen, C., Yang, K., Yu, C., Qin, Z., Huang, R., Tang, X., Shen, C., Shi, H. Polychlorinated biphenyls attenuation in soil from e-waste recycling area under flooded and dryland conditions. *Clean - Soil, Air, Water* 2015, 43, 584–591, doi:10.1002/clen.201300610
47. Debela, S.A., Sheriff, I., Wu, J., Hua, Q., Zhang, Y., Dibaba, A.K. Occurrences, distribution of PCBs in urban soil and management of old transformers dumpsite in Addis Ababa, Ethiopia. *Sci. African* 2020, 8, e00329, doi:10.1016/j.sciaf.2020.e00329
48. Needham, T.P., Ghosh, U. Four decades since the ban, old urban wastewater treatment plant remains a dominant source of PCBs to the environment. *Environ. Pollut.* 2019, 246, 390–397, doi:10.1016/j.envpol.2018.12.016
49. Wang, Y., Li, X., Li, A., Wang, T., Zhang, Q., Wang, P., Fu, J., Jiang, G. Effect of municipal sewage treatment plant effluent on bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the recipient water. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 6026–6032, doi:10.1021/es070913u
50. Jing, R., Fusi, S., Chan, A., Capozzi, S., Kjellerup, B. V. Distribution of polychlorinated biphenyls in effluent from a large municipal wastewater treatment plant: Potential for bioremediation? *J. Environ. Sci. (China)* 2019, 78, 42–52, doi:10.1016/j.jes.2018.06.007
51. Abu-Shmeis, R.M., Tarawneh, I.N., Al-qudah, Y.H., Dabaibeh, R.N., Tarawneh, M.N. Evaluation of the Removal Efficiency of PCBs from Five Wastewater Treatment Plants in Jordan. *Water. Air. Soil Pollut.* 2020, 231, 1–14, doi:10.1007/s11270-020-04482-5
52. Urbaniak, M., Gągała, I., Szewczyk, M., Bednarek, A. Leaching of PCBs and Nutrients from Soil Fertilized with Municipal Sewage Sludge. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2016, 97, 249–254, doi:10.1007/s00128-016-1802-y
53. Alcock, R.E., Bacon, J., Bardget, R.D., Beck, A.J., Haygarth, P.M., Lee, R.G.M., Parker, C.A., Jones, K.C. Persistence and fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sewage sludge-amended agricultural soils. *Environ. Pollut.* 1996, 93, 83–92, doi:10.1016/0269-7491(96)00002-4
54. Ubl, S., Scheringer, M., Stohl, A., Burkhardt, J.F., Hungerbühler, K. Primary source regions of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in the Arctic. *Atmos. Environ.* 2012, 62, 391–399, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.061
55. Combi, T., Martins, C.C., Taniguchi, S., Leonel, J., Lourenço, R.A., Montone, R.C. Depositional history and inventories of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from an Antarctic Specially Managed Area (Admiralty Bay, King George Island). *Mar. Pollut. Bull.* 2017, 118, 447–451. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.03.031
56. Cabrerizo, A., Larramendi, R., Albar, J.P., Dachs, J. Persistent organic pollutants in the atmosphere of the Antarctic Plateau. *Atmos. Environ.* 2017, 149, 104–108, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.11.015
57. Meijer, S.N., Ockenden, W.A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J.O., Jones, K.C. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 667–672, doi:10.1021/es0258091
58. Schuster, J.K., Gioia, R., Moeckel, C., Agarwal, T., Bucheli, T.D., Breivik, K., Steinnes, E., Jones, K.C. Has the burden and distribution of PCBs and PBDEs changed in European background soils between 1998 and 2008? Implications for sources and processes. *Environ. Sci.*

Technol. 2011, 45, 7291–7297, doi:10.1021/es200961p

59. Borgå, K., Fisk, A.T., Hargrave, B., Hoekstra, P.F., Swackhamer, D., Muir, D.C.G. Bioaccumulation factors for PCBs revisited. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 4523–4532, doi:10.1021/es050376i
60. Norström, K., Czub, G., McLachlan, M.S., Hu, D., Thorne, P.S., Hornbuckle, K.C. External exposure and bioaccumulation of PCBs in humans living in a contaminated urban environment. *Environ. Int.* 2010, 36, 855–861, doi:10.1016/j.envint.2009.03.005
61. Crimmins, B.S., Brown, P.D., Kelso, D.P., Foster, G.D. Bioaccumulation of PCBs in aquatic biota from a tidal freshwater marsh ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2002, 42, 396–404, doi:10.1007/s00244-001-0047-9
62. Borgå, K., Wolkers, H., Skaare, J.U., Hop, H., Muir, D.C.G., Gabrielsen, G.W. Bioaccumulation of PCBs in Arctic seabirds: Influence of dietary exposure and congener biotransformation. *Environ. Pollut.* 2005, 134, 397–409, doi:10.1016/j.envpol.2004.09.016
63. Szlinder-Richert, J., Barska, I., Mazerski, J., Usydus, Z. PCBs in fish from the southern Baltic Sea: Levels, bioaccumulation features, and temporal trends during the period from 1997 to 2006. *Mar. Pollut. Bull.* 2009, 58, 85–92, doi:10.1016/j.marpolbul.2008.08.021
64. Burreau, S., Zebühr, Y., Broman, D., Ishaq, R. Biomagnification of PBDEs and PCBs in food webs from the Baltic Sea and the northern Atlantic Ocean. *Sci. Total Environ.* 2006, 366, 659–672, doi:10.1016/j.scitotenv.2006.02.005
65. Weijs, L., Dirtu, A.C., Das, K., Gheorghe, A., Reijnders, P.J.H., Neels, H., Blust, R., Covaci, A. Inter-species differences for polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in marine top predators from the Southern North Sea: Part 1. Accumulation patterns in harbour seals and harbour porpoises. *Environ. Pollut.* 2009, 157, 437–444, doi:10.1016/j.envpol.2008.09.024
66. Galassi, S., Guzzella, L., Battegazzore, M., Carrieri, A. Biomagnification of PCBs, *p,p'*-DDE, and HCB in the River Po ecosystem (Northern Italy). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1994, 29, 174–186, doi:10.1016/0147-6513(94)90018-3
67. Sinkkonen, S., Paasivirta, J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 2000, 40, 943–949, doi:10.1016/S0045-6535(99)00337-9
68. Meijer, S.N., Steinnes, E., Ockenden, W.A., Jones, K.C. Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and U.K. soils: Implications for global cycling. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 2146–2153, doi:10.1021/es010322i
69. Harnee, T., Mackay, D., Jones, K.C. Model of the Long-Term Exchange of PCBs between Soil and the Atmosphere in the Southern U.K. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29, 1200–1209, doi:10.1021/es00005a010
70. Masset, T., Cottin, N., Piot, C., Fanget, P., Naffrechoux, E. PCB mass budget in a perialpine lake undergoing natural decontamination in a context of global change. *Sci. Total Environ.* 2019, 693, 133590, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.133590
71. Hoang, A.Q., Aono, D., Watanabe, I., Tsugeki, N.K., Kuwae, M., Takahashi, S. Historical record of polychlorinated biphenyls in a sediment core from Lake Biwa, Japan: Significance of unintentional emission and weathering signals revealed by full congener-specific analysis. *Sci. Total Environ.* 2021, 788, 147913, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147913
72. Bedard, D.L., May, R.J. Characterization of the polychlorinated biphenyls in the sediments of Woods Pond: Evidence for microbial dechlorination of Aroclor 1260 *in situ*. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 237–245, doi:10.1021/es950262e
73. Chitsaz, M., Fennell, D.E., Rodenburg, L.A. Sources of polychlorinated biphenyls to Upper Hudson River sediment post-dredging. *Chemosphere* 2020, 259, 127438,

74. Mattes, T.E., Ewald, J.M., Liang, Y., Martinez, A., Awad, A., Richards, P., Hornbuckle, K.C., Schnoor, J.L. PCB dechlorination hotspots and reductive dehalogenase genes in sediments from a contaminated wastewater lagoon. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25, 16376–16388, doi:10.1007/s11356-017-9872-x
75. Bzdusek, P.A., Christensen, E.R., Lee, C.M., Pakdeesusuk, U., Freedman, D.L. PCB congeners and dechlorination in sediments of Lake Hartwell, South Carolina, determined from cores collected in 1987 and 1998. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 109–119, doi:10.1021/es050194o
76. Gil, O., Vale, C. Evidence for polychlorinated biphenyls dechlorination in the sediments of Sado Estuary, Portugal. *Mar. Pollut. Bull.* 2001, 42, 452–460, doi:10.1016/S0025-326X(00)00184-3
77. Huang, C., Zeng, Y., Luo, X., Ren, Z., Lu, Q., Tian, Y., Gao, S., Wang, S., Harrad, S., Mai, B. Tracing the sources and microbial degradation of PCBs in field sediments by a multiple-line-of-evidence approach including compound-specific stable isotope analysis. *Water Res.* 2020, 182, 115977, doi:10.1016/j.watres.2020.115977
78. Eckhardt, S., Breivik, K., Manø, S., Stohl, A. Record high peaks in PCB concentrations in the Arctic atmosphere due to long-range transport of biomass burning emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 2007, 7, 4527–4536, doi:10.5194/acp-7-4527-2007
79. Mulder, M.D., Heil, A., Kukučka, P., Kuta, J., Přibylková, P., Prokeš, R., Lammel, G. Long-range atmospheric transport of PAHs, PCBs and PBDEs to the central and eastern Mediterranean and changes of PCB and PBDE congener patterns in summer 2010. *Atmos. Environ.* 2015, 111, 51–59, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.03.044
80. Tanabe, S., Hidaka, H., Tatsukawa, R. PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. *Chemosphere* 1983, 12, 277–288, doi:10.1016/0045-6535(83)90171-6
81. Barbas, B., de la Torre, A., Sanz, P., Navarro, I., Artíñano, B., Martínez, M.A. Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air. *Sci. Total Environ.* 2018, 624, 170–179, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.12.114
82. Die, Q., Nie, Z., Liu, F., Tian, Y., Fang, Y., Gao, H., Tian, S., He, J., Huang, Q. Seasonal variations in atmospheric concentrations and gas-particle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around industrial sites in Shanghai, China. *Atmos. Environ.* 2015, 119, 220–227, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.022
83. Mandalakis, M., Stephanou, E.G. Atmospheric concentration characteristics and gas-particle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany. *Environ. Pollut.* 2007, 147, 211–221, doi:10.1016/j.envpol.2006.08.035
84. Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T.M. Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environ. Pollut.* 2004, 131, 35–44, doi:10.1016/j.envpol.2004.02.031
85. Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Sunwoo, Y. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmos. Environ.* 2003, 37, 3561–3570, doi:10.1016/S1352-2310(03)00361-3
86. Anderson, P.N., Hites, R.A. OH radical reactions: The major removal pathway for polychlorinated biphenyls from the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 1996, 30, 1756–1763, doi:10.1021/es950765k
87. Wania, F., Daly, G.L. Estimating the contribution of degradation in air and deposition to the deep sea to the global loss of PCBs. *Atmos. Environ.* 2002, 36, 5581–5593, doi:10.1016/S1352-2310(02)00693-3
88. Li, C., Liu, J., Wu, N., Pan, X., Feng, J., Al-Basher, G., Allam, A.A., Qu, R., Wang, Z. Photochemical formation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) from

- decachlorobiphenyl (PCB-209) on solids/air interface. *J. Hazard. Mater.* 2019, 378, 120758, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120758
89. Xu, C., Niu, L., Zou, D., Zhu, S., Liu, W. Congener-specific composition of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-air partitioning and the associated health risks. *Sci. Total Environ.* 2019, 684, 486–495, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.334
 90. Yeo, B.G., Takada, H., Yamashita, R., Okazaki, Y., Uchida, K., Tokai, T., Tanaka, K., Trenholm, N. PCBs and PBDEs in microplastic particles and zooplankton in open water in the Pacific Ocean and around the coast of Japan. *Mar. Pollut. Bull.* 2020, 151, 110806, doi:10.1016/j.marpolbul.2019.110806
 91. van der Hal, N., Yeruham, E., Shukis, D., Rilov, G., Astrahan, P., Angel, D.L. Uptake and incorporation of PCBs by eastern Mediterranean rabbitfish that consumed microplastics. *Mar. Pollut. Bull.* 2020, 150, 110697, doi:10.1016/j.marpolbul.2019.110697
 92. Devriese, L.I., De Witte, B., Vethaak, A.D., Hostens, K., Leslie, H.A. Bioaccumulation of PCBs from microplastics in Norway lobster (*Nephrops norvegicus*): An experimental study. *Chemosphere* 2017, 186, 10–16, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.07.121
 93. Besseling, E., Wegner, A., Foekema, E.M., Van Den Heuvel-Greve, M.J., Koelmans, A.A. Effects of microplastic on fitness and PCB bioaccumulation by the lugworm *Arenicola marina* (L.). *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 593–600, doi:10.1021/es302763x
 94. Mohamed Nor, N.H., Koelmans, A.A. Transfer of PCBs from Microplastics under Simulated Gut Fluid Conditions Is Biphasic and Reversible. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 1874–1883, doi:10.1021/acs.est.8b05143
 95. Jeremiason, J.D., Hornbuckle, K.C., Eisenreich, S.J. PCBs in Lake Superior, 1978–1992: Decreases in Water Concentrations Reflect Loss by Volatilization. *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 903–914, doi:10.1021/es00054a023
 96. Rig  t, F., Bignert, A., Braune, B., Stow, J., Wilson, S. Temporal trends of legacy POPs in Arctic biota, an update. *Sci. Total Environ.* 2010, 408, 2874–2884, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.07.036
 97. Aguilar, A., Borrell, A. DDT and PCB reduction in the western Mediterranean from 1987 to 2002, as shown by levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). *Mar. Environ. Res.* 2005, 59, 391–404, doi:10.1016/j.marenvres.2004.06.004
 98. Simcik, M.F., Hoff, R.M., Strachan, W.M.J., Sweet, C.W., Basu, I., Hites, R.A. Temporal trends of semivolatile organic contaminants in Great Lakes precipitation. *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 361–367, doi:10.1021/es990968z
 99. Cui, S., Fu, Q., Guo, L., Li, Y.F., Li, T. xiao, Ma, W. li, Wang, M., Li, W.M.L. Spatial-temporal variation, possible source and ecological risk of PCBs in sediments from Songhua River, China: Effects of PCB elimination policy and reverse management framework. *Mar. Pollut. Bull.* 2016, 106, 109–118, doi:10.1016/j.marpolbul.2016.03.018
 100. Zhang, Z.L., Leith, C., Rhind, S.M., Kerr, C., Osprey, M., Kyle, C., Coull, M., Thomson, C., Green, G., Maderova, L., *et al.* Long term temporal and spatial changes in the distribution of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Scottish soils. *Sci. Total Environ.* 2014, 468–469, 158–164, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.029
 101. Pittman, H.T., Bowerman, W.W., Grim, L.H., Grubb, T.G., Bridges, W.C., Wierda, M.R. Using nestling plasma to assess long-term spatial and temporal concentrations of organochlorine compounds in bald eagles within Voyageurs National Park, Minnesota, USA. *Chemosphere* 2015, 123, 79–86, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.043
 102. Colombo, J.C., Speranza, E.D., Astoviza, M., Migoya, M.C., Skorupka, C.N., Morrone, M., Heguilor, S., Tatone, L.M., Bilos, C. Long-Term (1970–2017) Temporal Trends of Polychlorinated Biphenyls in Fish, Settling Material, and Sediments from Populated and Remote

- Sites in Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 12412–12418, doi:10.1021/acs.est.8b04403
103. Everaert, G., De Laender, F., Deneudt, K., Roose, P., Mees, J., Goethals, P.L.M., Janssen, C.R. Additive modelling reveals spatiotemporal PCBs trends in marine sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 2014, 79, 47–53, doi:10.1016/j.marpolbul.2014.01.002
 104. Le, H.M., Bekaert, K., Lagring, R., Ampe, B., Ruttens, A., De Cauwer, K., Hostens, K., De Witte, B. 4DEMON: Integrating 40 Years of Data on PCB and Metal Contamination in Marine Sediments of the Belgian Part of the North Sea. *Front. Mar. Sci.* 2021, 8, 588, doi:10.3389/fmars.2021.681901
 105. Andersson, M., Bogen, J., Ottesen, R.T., Bønsnes, T.E. Polychlorinated Biphenyls in Urban Lake Sediments and Migration Potential from Urban Stormwater in Bergen, Norway. *J. Environ. Eng.* 2015, 141, 04015028, doi:10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000957
 106. Bhavsar, S.P., Jackson, D.A., Hayton, A., Reiner, E.J., Chen, T., Bodnar, J. Are PCB levels in fish from the Canadian Great Lakes still declining? *J. Great Lakes Res.* 2007, 33, 592–605, doi:10.3394/0380-1330(2007)33[592:APLIFF]2.0.CO;2
 107. Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.P., Lefèvre, I., Babut, M. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). *Sci. Total Environ.* 2014, 476–477, 568–576, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.026
 108. Law, R.J., Barry, J., Barber, J.L., Bersuder, P., Deaville, R., Reid, R.J., Brownlow, A., Penrose, R., Barnett, J., Loveridge, J., *et al.* Contaminants in cetaceans from UK waters: Status as assessed within the Cetacean Strandings Investigation Programme from 1990 to 2008. *Mar. Pollut. Bull.* 2012, 64, 1485–1494, doi:10.1016/j.marpolbul.2012.05.024
 109. Urban, N.R., Lin, H., Perlinger, J.A. Temporal and spatial variability of PCB concentrations in lake trout (*Salvelinus namaycush*) in Lake Superior from 1995 to 2016. *J. Great Lakes Res.* 2020, 46, 391–401, doi:10.1016/j.jglr.2020.02.001
 110. Schnitzler, J.G., Reckendorf, A., Pinzone, M., Autenrieth, M., Tiedemann, R., Covaci, A., Malarvannan, G., Ruser, A., Das, K., Siebert, U. Supporting evidence for PCB pollution threatening global killer whale population. *Aquat. Toxicol.* 2019, 206, 102–104, doi:10.1016/j.aquatox.2018.11.008
 111. Williams, R., ten Doeschate, M., Curnick, D.J., Brownlow, A., Barber, J.L., Davison, N.J., Deaville, R., Perkins, M., Jepson, P.D., Jobling, S. Levels of Polychlorinated Biphenyls Are Still Associated with Toxic Effects in Harbor Porpoises (*Phocoena phocoena*) despite Having Fallen below Proposed Toxicity Thresholds. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 2277–2286, doi:10.1021/acs.est.9b05453
 112. Nyberg, E., Faxneld, S., Danielsson, S., Eriksson, U., Miller, A., Bignert, A. Temporal and spatial trends of PCBs, DDTs, HCHs, and HCB in Swedish marine biota 1969–2012. *Ambio* 2015, 44, 484–497, doi:10.1007/s13280-015-0673-5
 113. Blasius, M.E., Goodmanlowe, G.D. Contaminants still high in top-level carnivores in the Southern California Bight: Levels of DDT and PCBs in resident and transient pinnipeds. *Mar. Pollut. Bull.* 2008, 56, 1973–1982, doi:10.1016/j.marpolbul.2008.08.011
 114. Gioia, R., Eckhardt, S., Breivik, K., Jaward, F.M., Prieto, A., Nizzetto, L., Jones, K.C. Evidence for major emissions of PCBs in the West African region. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 1349–1355, doi:10.1021/es1025239
 115. Chakraborty, P., Selvaraj, S., Nakamura, M., Prithiviraj, B., Cincinelli, A., Bang, J.J. PCBs and PCDD/Fs in soil from informal e-waste recycling sites and open dumpsites in India: Levels, congener profiles and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 2018, 621, 930–938, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.11.083

116. Wang, Y., Luo, C.L., Li, J., Yin, H., Li, X.D., Zhang Gan, G. Characterization and risk assessment of polychlorinated biphenyls in soils and vegetations near an electronic waste recycling site, South China. *Chemosphere* 2011, 85, 344–350, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.096
117. Huo, S., Li, C., Xi, B., Yu, Z., Yeager, K.M., Wu, F. Historical record of polychlorinated biphenyls (PCBs) and special occurrence of PCB 209 in a shallow fresh-water lake from eastern China. *Chemosphere* 2017, 184, 832–840, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.06.073
118. United Nations Environment Programme. Consolidated Assessment of Efforts Made Toward the Elimination of Polychlorinated Biphenyls, 2016. Dostupné online: <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/31249> [cit. 4. 7. 2021]
119. Bláha, K. *et al.* Aktualizovaný Národní implementační plán Stockholmské úmluvy o perzistentních organických polutantech v České republice na léta 2018-2023. *Ministerstvo životního prostředí* 2017.
120. Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal Protocol on Liability and Compensation for Damage Resulting from Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal, Text of the Convention and Annexes (Revised in 2019). Dostupné online: <http://www.basel.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/1275/Default.aspx> [cit. 4. 7. 2021]
121. Destruction and Decontamination Technologies for PCBs and Other POPs Wastes (Basel Convention), Volumes A–C. Dostupné online: <http://www.basel.int/Implementation/Publications/TrainingManuals/tabid/2363/Default.aspx#> [cit. 4. 7. 2021]
122. Rotterdam Convention on the Prior Informed Consent Procedure for Certain Hazardous Chemicals and Pesticides in International Trade, Text of the Convention and Annexes (revised in 2019). Dostupné online: <http://www.pic.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/1048/language/en-US/Default.aspx> [cit. 4. 7. 2021]
123. Aarhus Protocol on Persistent Organic Pollutants (POPs). Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution. 1998. Dostupné online: <https://unece.org/environment-policyair/protocol-persistent-organic-pollutants-pops> [cit. 4. 7. 2021]
124. Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech. Dostupné online: <https://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=541&r=2020> [cit. 29. 6. 2021]
125. Weber, R., Herold, C., Hollert, H., Kamphues, J., Ungemach, L., Blepp, M., Ballschmiter, K. Life cycle of PCBs and contamination of the environment and of food products from animal origin. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25, 16325–16343, doi:10.1007/s11356-018-1811-y
126. Grimm, F.A., Hu, D., Kania-Korwel, I., Lehmler, H.J., Ludewig, G., Hornbuckle, K.C., Duffel, M.W., Bergman, Å., Robertson, L.W. Metabolism and metabolites of polychlorinated biphenyls. *Crit. Rev. Toxicol.* 2015, 45, 245–272, doi:10.3109/10408444.2014.999365
127. Ampleman, M.D., Martinez, A., DeWall, J., Rawn, D.F.K., Hornbuckle, K.C., Thorne, P.S. Inhalation and dietary exposure to PCBs in urban and rural cohorts via congener-specific measurements. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, 1156–1164, doi:10.1021/es5048039
128. Heiger-Bernays, W.J., Tomsho, K.S., Basra, K., Petropoulos, Z.E., Crawford, K., Martinez, A., Hornbuckle, K.C., Scammell, M.K. Human health risks due to airborne polychlorinated biphenyls are highest in New Bedford Harbor communities living closest to the harbor. *Sci. Total Environ.* 2020, 710, 135576, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135576
129. Wang, Y., Hu, J., Lin, W., Wang, N., Li, C., Luo, P., Hashmi, M.Z., Wang, W., Su, X., Chen, C., *et al.* Health risk assessment of migrant workers' exposure to polychlorinated biphenyls in air and dust in an e-waste recycling area in China: Indication for a new wealth gap in environmental rights. *Environ. Int.* 2016, 87, 33–41, doi:10.1016/j.envint.2015.11.009
130. Marek, R.F., Thorne, P.S., Herkert, N.J., Awad, A.M., Hornbuckle, K.C. Airborne PCBs and OH-

PCBs Inside and Outside Urban and Rural U.S. Schools. *Environ. Sci. Technol.* 2017, *51*, 7853–7860, doi:10.1021/acs.est.7b01910

131. Robson, M., Melymuk, L., Csiszar, S.A., Giang, A., Diamond, M.L., Helm, P.A. Continuing sources of PCBs: The significance of building sealants. *Environ. Int.* 2010, *36*, 506–513, doi:10.1016/j.envint.2010.03.009
132. Kohler, M., Tremp, J., Zennegg, M., Seiler, C., Minder-Kohler, S., Beck, M., Lienemann, P., Wegmann, L., Schmid, P. Joint sealants: An overlooked diffuse source of polychlorinated biphenyls in buildings. *Environ. Sci. Technol.* 2005, *39*, 1967–1973, doi:10.1021/es048632z
133. Jartun, M., Ottesen, R.T., Steinnes, E., Volden, T. Painted surfaces - Important sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) contamination to the urban and marine environment. *Environ. Pollut.* 2009, *157*, 295–302, doi:10.1016/j.envpol.2008.06.036
134. Van Den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., *et al.* Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect.* 1998, *106*, 775–792, doi:10.1289/ehp.98106775
135. Ludewig, G., Robertson, L.W. Polychlorinated biphenyls (PCBs) as initiating agents in hepatocellular carcinoma. *Cancer Lett.* 2013, *334*, 46–55
136. Zhao, S., Narang, A., Ding, X., Eadon, G. Characterization and Quantitative Analysis of DNA Adducts Formed from Lower Chlorinated PCB-Derived Quinones. *Chem. Res. Toxicol.* 2004, *17*, 502–511, doi:10.1021/tx034245b
137. Mörck, A., Larsen, G., Wehler, E.K. Covalent binding of PCB metabolites to lipids: Route of formation and characterization. *Xenobiotica* 2002, *32*, 625–640, doi:10.1080/00498250210130573
138. Lin, P.H., Sangaiah, R., Ranasinghe, A., Upton, P.B., La, D.K., Gold, A., Swenberg, J.A. Formation of quinonoid-derived protein adducts in the liver and brain of Sprague-Dawley rats treated with 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl. *Chem. Res. Toxicol.* 2000, *13*, 710–718, doi:10.1021/tx000030f
139. Li, S.N., Cao, Y.F., Sun, X.Y., Yang, K., Liang, Y.J., Gao, S.S., Fu, Z.W., Liu, Y.Z., Yang, K., Fang, Z.Z. Hydroxy metabolites of polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) exhibit inhibitory effects on UDP-glucuronosyltransferases (UGTs). *Chemosphere* 2018, *212*, 513–522, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.08.040
140. Liu, Y., Apak, T.I., Lehmler, H.-J., Robertson, L.W., Duffel, M.W. Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls Are Substrates and Inhibitors of Human Hydroxysteroid Sulfotransferase SULT2A1. *Chem. Res. Toxicol.* 2006, *19*, 1420–1425, doi:10.1021/tx060160+
141. Schrader, T.J., Cooke, G.M. Effects of Aroclors and individual PCB congeners on activation of the human androgen receptor *in vitro*. *Reprod. Toxicol.* 2003, *17*, 15–23, doi:10.1016/S0890-6238(02)00076-X
142. Fielden, M.R., Chen, I., Chittim, B., Safe, S.H., Zacharewski, T.R. Examination of the estrogenicity of 2,4,6,2',6'-pentachlorobiphenyl (PCB 104), its hydroxylated metabolite 2,4,6,2',6'-pentachloro-4-biphenylol (HO-PCB 104), and a further chlorinated derivative, 2,4,6,2',4',6'-hexachlorobiphenyl (PCB 155). *Environ. Health Perspect.* 1997, *105*, 1238–1248, doi:10.1289/ehp.971051238
143. Svobodová, K., Plačková, M., Novotná, V., Cajthaml, T. Estrogenic and androgenic activity of PCBs, their chlorinated metabolites and other endocrine disruptors estimated with two *in vitro* yeast assays. *Sci. Total Environ.* 2009, *407*, 5921–5925, doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.011
144. Takeuchi, S., Shiraishi, F., Kitamura, S., Kuroki, H., Jin, K., Kojima, H. Characterization of steroid hormone receptor activities in 100 hydroxylated polychlorinated biphenyls, including

congeners identified in humans. *Toxicology* 2011, 289, 112–121, doi:10.1016/j.tox.2011.08.001

145. Kumari, R., Dhankhar, P., Dalal, V. Structure-based mimicking of hydroxylated biphenyl congeners (OHPCBs) for human transthyretin, an important enzyme of thyroid hormone system. *J. Mol. Graph. Model.* 2021, 105, 107870, doi:10.1016/j.jmgm.2021.107870
146. Pěňčíková, K., Svržková, L., Strapáčová, S., Neča, J., Bartoňková, I., Dvořák, Z., Hýžd'alová, M., Pivnička, J., Pálková, L., Lehmler, H.J., *et al.* *In vitro* profiling of toxic effects of prominent environmental lower-chlorinated PCB congeners linked with endocrine disruption and tumor promotion. *Environ. Pollut.* 2018, 237, 473–486, doi:10.1016/j.envpol.2018.02.067
147. Takeuchi, S., Anezaki, K., Kojima, H. Effects of unintentional PCBs in pigments and chemical products on transcriptional activity via aryl hydrocarbon and nuclear hormone receptors. *Environ. Pollut.* 2017, 227, 306–313, doi:10.1016/J.ENVPOL.2017.04.059
148. Levin, M., Morsey, B., Mori, C., Nambiar, P.R., De Guise, S. Non-coplanar PCB-mediated modulation of human leukocyte phagocytosis: A new mechanism for immunotoxicity. *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part A* 2005, 68, 1977–1993, doi:10.1080/15287390500227126
149. Park, H.Y., Hertz-Picciotto, I., Sovcikova, E., Kocan, A., Drobna, B., Trnovec, T. Neurodevelopmental toxicity of prenatal polychlorinated biphenyls (PCBs) by chemical structure and activity: A birth cohort study. *Environ. Heal. A Glob. Access Sci. Source* 2010, 9, 1–13, doi:10.1186/1476-069X-9-51
150. Du, F., Zhao, T., Ji, H.C., Luo, Y.B., Wang, F., Mao, G.H., Feng, W.W., Chen, Y., Wu, X.Y., Yang, L.Q. Dioxin-like (DL-) polychlorinated biphenyls induced immunotoxicity through apoptosis in mice splenocytes via the AhR mediated mitochondria dependent signaling pathways. *Food Chem. Toxicol.* 2019, 134, 110803, doi:10.1016/j.fct.2019.110803
151. Hennig, B., Meerarani, P., Slim, R., Toborek, M., Daugherty, A., Silverstone, A.E., Robertson, L.W. Proinflammatory properties of coplanar PCBs: *In vitro* and *in vivo* evidence. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 2002, 181, 174–183, doi:10.1006/taap.2002.9408
152. Shain, W., Bush, B., Seegal, R. Neurotoxicity of polychlorinated biphenyls: Structure-activity relationship of individual congeners. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1991, 111, 33–42, doi:10.1016/0041-008X(91)90131-W
153. Klocke, C., Sethi, S., Lein, P.J. The developmental neurotoxicity of legacy vs. contemporary polychlorinated biphenyls (PCBs): similarities and differences. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27, 8885–8896, doi:10.1007/s11356-019-06723-5
154. Winneke, G., Bucholski, A., Heinzow, B., Krämer, U., Schmidt, E., Walkowiak, J., Wiener, J.A., Steingrüber, H.J. Developmental neurotoxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs): Cognitive and psychomotor functions in 7-month old children. In: *Proceedings of the Toxicology Letters*, Elsevier, 1998, Vol. 102–103, 423–428, doi:10.1016/S0378-4274(98)00334-8
155. Faroon, O., Ruiz, P. Polychlorinated biphenyls: New evidence from the last decade. *Toxicol. Ind. Health* 2016, 32, 1825–1847, doi:10.1177/0748233715587849
156. Yoo, B.S., Jung, K.H., Hana, S.B., Kim, H.M. Apoptosis-mediated immunotoxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs) in murine splenocytes. *Toxicol. Lett.* 1997, 91, 83–89, doi:10.1016/S0378-4274(96)03861-1
157. Smialowicz, R.J., Andrews, J.E., Riddle, M.M., Rogers, R.R., Luebke, R.W., Copeland, C.B. Evaluation of the immunotoxicity of low level PCB exposure in the rat. *Toxicology* 1989, 56, 197–211, doi:10.1016/0300-483X(89)90133-9
158. Jepson, P.D., Deaville, R., Barber, J.L., Aguilar, À., Borrell, A., Murphy, S., Barry, J., Brownlow, A., Barnett, J., Berrow, S., *et al.* PCB pollution continues to impact populations of orcas and other dolphins in European waters. *Sci. Rep.* 2016, 6, 18573, doi:10.1038/srep18573
159. Leonards, P.E.G., Van Hattum, B., Leslie, H. Assessing the risks of persistent organic pollutants

- to top predators: A review of approaches. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2008, 4, 386–398
160. Desforges, J.P., Hall, A., McConnell, B., Rosing-Asvid, A., Barber, J.L., Brownlow, A., De Guise, S., Eulaers, I., Jepson, P.D., Letcher, R.J., *et al.* Predicting global killer whale population collapse from PCB pollution. *Science* 2018, 361, 1373–1376, doi:10.1126/science.aat1953
 161. Roos, A., Greyerz, E., Olsson, M., Sandegren, F. The otter (*Lutra lutra*) in Sweden - Population trends in relation to Σ DDT and total PCB concentrations during 1968-99. *Environ. Pollut.* 2001, 111, 457–469, doi:10.1016/S0269-7491(00)00085-3
 162. Lin, F., Sun, J., Liu, N., Zhu, L. Phytotoxicity and metabolic responses induced by tetrachlorobiphenyl and its hydroxylated and methoxylated derivatives in rice (*Oryza sativa* L.). *Environ. Int.* 2020, 139, 105695, doi:10.1016/j.envint.2020.105695
 163. Kamata, R., Shiraishi, F., Nakajima, D., Takigami, H., Shiraishi, H. Mono-hydroxylated polychlorinated biphenyls are potent aryl hydrocarbon receptor ligands in recombinant yeast cells. *Toxicol. Vitro.* 2009, 23, 736–743, doi:10.1016/j.tiv.2009.03.004
 164. Bhalla, R., Tehrani, R., Van Aken, B. Toxicity of hydroxylated polychlorinated biphenyls (HO-PCBs) using the bioluminescent assay Microtox®. *Ecotoxicology* 2016, 25, 1438–1444, doi:10.1007/s10646-016-1693-z
 165. Rayne, S., Forest, K. pKa values of the monohydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs), polybrominated biphenyls (OH-PBBs), polychlorinated diphenyl ethers (OH-PCDEs), and polybrominated diphenyl ethers (OH-PBDEs). *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 2010, 45, 1322–1346, doi:10.1080/10934529.2010.500885
 166. Marek, R.F., Martinez, A., Hornbuckle, K.C. Discovery of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in sediment from a Lake Michigan waterway and original commercial Aroclors. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 8204–8210, doi:10.1021/es402323c
 167. Ueno, D., Darling, C., Alaei, M., Campbell, L., Pacepavicius, G., Teixeira, C., Muir, D. Detection of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in the abiotic environment: Surface water and precipitation from Ontario, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 1841–1848, doi:10.1021/es061539l
 168. Bytingsvik, J., Lie, E., Aars, J., Derocher, A.E., Wiig, Ø., Jenssen, B.M. PCBs and OH-PCBs in polar bear mother-cub pairs: A comparative study based on plasma levels in 1998 and 2008. *Sci. Total Environ.* 2012, 417–418, 117–128, doi:10.1016/j.scitotenv.2011.12.033
 169. Nomiya, K., Tsujisawa, Y., Ashida, E., Yachimori, S., Eguchi, A., Iwata, H., Tanabe, S. Mother to Fetus Transfer of Hydroxylated Polychlorinated Biphenyl Congeners (OH-PCBs) in the Japanese Macaque (*Macaca fuscata*): Extrapolation of Exposure Scenarios to Humans. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 11386–11395, doi:10.1021/acs.est.0c01805
 170. Kunisue, T., Tanabe, S. Hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in the blood of mammals and birds from Japan: Lower chlorinated OH-PCBs and profiles. *Chemosphere* 2009, 74, 950–961, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.10.038
 171. Liu, J., Hu, D., Jiang, G., Schnoor, J.L. *In vivo* biotransformation of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl by whole plants-poplars and switchgrass. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 7503–7509, doi:10.1021/es901244h
 172. Montaña, M., Gutleb, A.C., Murk, A.J. Persistent toxic burdens of halogenated phenolic compounds in humans and wildlife. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 6071–6081, doi:10.1021/es400478k
 173. Sandau, C.D., Ayotte, P., Dewailly, E., Duffe, J., Norstrom, R.J. Analysis of hydroxylated metabolites of PCBs (OH-PCBs) and other chlorinated phenolic compounds in whole blood from Canadian Inuit. *Environ. Health Perspect.* 2000, 108, 611–616, doi:10.1289/ehp.00108611
 174. Dhakal, K., Gadupudi, G.S., Lehmler, H.J., Ludewig, G., Duffel, M.W., Robertson, L.W. Sources

- and toxicities of phenolic polychlorinated biphenyls (OH-PCBs). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25, 16277–16290, doi:10.1007/s11356-017-9694-x
175. Gustavson, L., Ciesielski, T.M., Bytingsvik, J., Styriehave, B., Hansen, M., Lie, E., Aars, J., Jenssen, B.M. Hydroxylated polychlorinated biphenyls decrease circulating steroids in female polar bears (*Ursus maritimus*). *Environ. Res.* 2015, 138, 191–201, doi:10.1016/j.envres.2015.02.011
 176. Nomiya, K., Nomura, Y., Takahashi, T., Uchiyama, Y., Arizono, K., Shinohara, R. Hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) induce vitellogenin through estrogenic activity in primary-cultured hepatocytes of the *Xenopus laevis*. *Chemosphere* 2010, 78, 800–806, doi:10.1016/j.chemosphere.2009.12.018
 177. Machala, M., Bláha, L., Lehmler, H.J., Plíšková, M., Májková, Z., Kapplová, P., Sovadinová, I., Vondráček, J., Malmberg, T., Robertson, L.W. Toxicity of Hydroxylated and Quinoid PCB Metabolites: Inhibition of Gap Junctional Intercellular Communication and Activation of Aryl Hydrocarbon and Estrogen Receptors in Hepatic and Mammary Cells. *Chem. Res. Toxicol.* 2004, 17, 340–347, doi:10.1021/tx030034v
 178. Antunes-Fernandes, E.C., Bovee, T.F.H., Daamen, F.E.J., Helsdingen, R.J., van den Berg, M., Van Duursen, M.B.M. Some OH-PCBs are more potent inhibitors of aromatase activity and (anti-) glucocorticoids than non-dioxin like (NDL)-PCBs and MeSO₂-PCBs. *Toxicol. Lett.* 2011, 206, 158–165, doi:10.1016/j.toxlet.2011.07.008
 179. Lans, M.C., Klasson-Wehler, E., Willemsen, M., Meussen, E., Safe, S., Brouwer, A. Structure-dependent, competitive interaction of hydroxy-polychlorobiphenyls, -dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans with human transthyretin. *Chem. Biol. Interact.* 1993, 88, 7–21, doi:10.1016/0009-2797(93)90081-9
 180. Tehrani, R., Van Aken, B. Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: Sources, fate, and toxicities. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014, 21, 6334–6345, doi:10.1007/s11356-013-1742-6
 181. Kania-Korwel, I., Duffel, M.W., Lehmler, H.J. Gas chromatographic analysis with chiral cyclodextrin phases reveals the enantioselective formation of hydroxylated polychlorinated biphenyls by rat liver microsomes. *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 9590–9596, doi:10.1021/es2014727
 182. Uwimana, E., Li, X., Lehmler, H.J. Human Liver Microsomes Atropselectively Metabolize 2,2',3,4',6-Pentachlorobiphenyl (PCB 91) to a 1,2-Shift Product as the Major Metabolite. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 6000–6008, doi:10.1021/acs.est.8b00612
 183. Ochiai, M., Nomiya, K., Isobe, T., Mizukawa, H., Yamada, T.K., Tajima, Y., Matsuishi, T., Amano, M., Tanabe, S. Accumulation of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) and implications for PCBs metabolic capacities in three porpoise species. *Chemosphere* 2013, 92, 803–810, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.04.024
 184. Louis, C., Covaci, A., Stas, M., Crocker, D.E., Malarvannan, G., Dirtu, A.C., Debier, C. Bioaccumulation of hydroxylated polychlorinated biphenyls and pentachlorophenol in the serum of northern elephant seal pups (*Mirounga angustirostris*). *Environ. Res.* 2015, 136, 441–448, doi:10.1016/j.envres.2014.08.040
 185. Bergman, A., Klasson-Wehler, E., Kuroki, H. Selective retention of hydroxylated PCB metabolites in blood. *Environ. Health Perspect.* 1994, 102, 464–469, doi:10.1289/ehp.94102464
 186. Liu, N., Lin, F., Chen, J., Shao, Z., Zhang, X., Zhu, L. Multistage Defense System Activated by Tetrachlorobiphenyl and its Hydroxylated and Methoxylated Derivatives in *Oryza sativa*. *Environ. Sci. Technol.* 2021, 55, 4889–4898, doi:10.1021/acs.est.0c08265
 187. Pieper, D.H. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005, 67, 170–191, doi:10.1007/s00253-004-1810-4

188. Liao, Z., Zeng, M., Wang, L. Atmospheric oxidation mechanism of polychlorinated biphenyls (PCBs) initiated by OH radicals. *Chemosphere* 2020, 240, 124756, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124756
189. Mandalakis, M., Berresheim, H., Stephanou, E.G. Direct evidence for destruction of polychlorobiphenyls by OH radicals in the subtropical troposphere. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 542–547, doi:10.1021/es020163i
190. Totten, L.A., Eisenreich, S.J., Brunciak, P.A. Evidence for destruction of PCBs by the OH radical in urban atmospheres. *Chemosphere* 2002, 47, 735–746, doi:10.1016/S0045-6535(01)00326-5
191. Sun, J., Zhu, L., Pan, L., Wei, Z., Song, Y., Zhang, Y., Qu, L., Zhan, Y. Detection of methoxylated and hydroxylated polychlorinated biphenyls in sewage sludge in China with evidence for their microbial transformation. *Sci. Rep.* 2016, 6, 1–9, doi:10.1038/srep29782
192. Sun, J., Pan, L., Su, Z., Zhan, Y., Zhu, L. Interconversion between Methoxylated and Hydroxylated Polychlorinated Biphenyls in Rice Plants: An Important but Overlooked Metabolic Pathway. *Environ. Sci. Technol.* 2016, 50, 3668–3675, doi:10.1021/acs.est.6b00266
193. Li, Y., Bako, C.M., Saktrakulkla, P., Lehmler, H.-J., Hornbuckle, K.C., Schnoor, J.L. Interconversion between methoxylated, hydroxylated and sulfated metabolites of PCB 3 in whole poplar plants. *Sci. Total Environ.* 2021, 785, 147341, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147341
194. Sun, J., Pan, L., Zhu, L. Formation of hydroxylated and methoxylated polychlorinated biphenyls by *Bacillus subtilis*: New insights into microbial metabolism. *Sci. Total Environ.* 2018, 613–614, 54–61, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.09.063
195. Pan, L., Sun, J., Le, X.C., Zhu, L. Effect of copper on the translocation and transformation of polychlorinated biphenyls in rice. *Chemosphere* 2018, 193, 514–520, doi:10.1016/j.chemosphere.2017.11.054
196. Sun, J., Pan, L., Chen, J., Li, K., Zhu, L. Uptake, translocation, and metabolism of hydroxylated and methoxylated polychlorinated biphenyls in maize, wheat, and rice. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25, 12–17, doi:10.1007/s11356-016-7724-8
197. Rezek, J., Macek, T., Doubsky, J., Mackova, M. Metabolites of 2,2'-dichlorobiphenyl and 2,6-dichlorobiphenyl in hairy root culture of black nightshade *Solanum nigrum* SNC-90. *Chemosphere* 2012, 89, 383–388, doi:10.1016/j.chemosphere.2012.05.041
198. Rezek, J., Macek, T., Mackova, M., Triska, J., Ruzickova, K. Hydroxy-PCBs, methoxy-PCBs and hydroxy-methoxy-PCBs: Metabolites of polychlorinated biphenyls formed *in vitro* by tobacco cells. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 5746–5751, doi:10.1021/es800445h
199. Zhang, C.Y., Flor, S., Ruiz, P., Dhakal, R., Hu, X., Teesch, L.M., Ludewig, G., Lehmler, H.J. 3,3'-Dichlorobiphenyl Is Metabolized to a Complex Mixture of Oxidative Metabolites, including Novel Methoxylated Metabolites, by HepG2 Cells. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 12345–12357, doi:10.1021/acs.est.0c03476
200. Čvančarová, M., Křesinová, Z., Filipová, A., Covino, S., Cajthaml, T. Biodegradation of PCBs by ligninolytic fungi and characterization of the degradation products. *Chemosphere* 2012, 88, 1317–1323, doi:10.1016/j.chemosphere.2012.03.107
201. Kamei, I., Kogura, R., Kondo, R. Metabolism of 4,4'-dichlorobiphenyl by white-rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Phanerochaete* sp. MZ142. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006, 72, 566–575, doi:10.1007/s00253-005-0303-4
202. Stella, T., Covino, S., Čvančarová, M., Filipová, A., Petruccioli, M., D'Annibale, A., Cajthaml, T. Bioremediation of long-term PCB-contaminated soil by white-rot fungi. *J. Hazard. Mater.* 2017, 324, 701–710, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.11.044
203. Kamei, I., Sonoki, S., Haraguchi, K., Kondo, R. Fungal bioconversion of toxic polychlorinated biphenyls by white-rot fungus, *Phlebia brevispora*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006, 73, 932–

204. Ućan-Marín, F., Arukwe, A., Mortensen, A.S., Gabrielsen, G.W., Letcher, R.J. Recombinant albumin and transthyretin transport proteins from two gull species and human: Chlorinated and brominated contaminant binding and thyroid hormones. *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44*, 497–504, doi:10.1021/es902691u
205. Grimm, F.A., Klaren, W.D., Li, X., Lehmler, H.J., Karmakar, M., Robertson, L.W., Chiu, W.A., Rusyn, I. Cardiovascular effects of polychlorinated biphenyls and their major metabolites. *Environ. Health Perspect.* 2020, *128*, 1–13, doi:10.1289/EHP7030
206. Grimm, F.A., Lehmler, H.-J., He, X., Robertson, L.W., Duffel, M.W. Sulfated Metabolites of Polychlorinated Biphenyls Are High-Affinity Ligands for the Thyroid Hormone Transport Protein Transthyretin. *Environ. Health Perspect.* 2013, *121*, 657–662, doi:10.1289/ehp.1206198
207. Liu, Y., Smart, J.T., Song, Y., Lehmler, H.J., Robertson, L.W., Duffel, M.W. Structure-Activity relationships for hydroxylated polychlorinated biphenyls as substrates and inhibitors of rat sulfotransferases and modification of these relationships by changes in thiol status. *Drug Metab. Dispos.* 2009, *37*, 1065–1072, doi:10.1124/dmd.108.026021
208. Dhakal, K., He, X., Lehmler, H.J., Teesch, L.M., Duffel, M.W., Robertson, L.W. Identification of sulfated metabolites of 4-chlorobiphenyl (PCB3) in the serum and urine of male rats. *Chem. Res. Toxicol.* 2012, *25*, 2796–2804, doi:10.1021/tx300416v
209. Grimm, F.A., Lehmler, H.J., Koh, W.X., DeWall, J., Teesch, L.M., Hornbuckle, K.C., Thorne, P.S., Robertson, L.W., Duffel, M.W. Identification of a sulfate metabolite of PCB 11 in human serum. *Environ. Int.* 2017, *98*, 120–128, doi:10.1016/j.envint.2016.10.023
210. Zhang, D., Saktrakulkla, P., Tuttle, K., Marek, R.F., Lehmler, H.J., Wang, K., Hornbuckle, K.C., Duffel, M.W. Detection and quantification of polychlorinated biphenyl sulfates in human serum. *Environ. Sci. Technol.* 2021, *55*, 2473–2481, doi:10.1021/acs.est.0c06983
211. Liu, Y., Richardson, E.S., Derocher, A.E., Lunn, N.J., Lehmler, H.J., Li, X., Zhang, Y., Cui, J.Y., Cheng, L., Martin, J.W. Hundreds of Unrecognized Halogenated Contaminants Discovered in Polar Bear Serum. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2018, *57*, 16401–16406, doi:10.1002/anie.201809906
212. Zhai, G., Lehmler, H.J., Schnoor, J.L. Sulfate metabolites of 4-monochlorobiphenyl in whole poplar plants. *Environ. Sci. Technol.* 2013, *47*, 557–562, doi:10.1021/es303807f
213. Cao, L.Y., Ren, X.M., Guo, L.H. Estrogen-related receptor Γ is a novel target for Lower-Chlorinated Polychlorinated Biphenyls and their hydroxylated and sulfated metabolites. *Environ. Pollut.* 2019, *254*, 113088, doi:10.1016/j.envpol.2019.113088
214. Ren, X.M., Li, C.H., Zhang, J.Q., Guo, L.H. Binding and activity of sulfated metabolites of lower-chlorinated polychlorinated biphenyls towards thyroid hormone receptor alpha. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019, *180*, 686–692, doi:10.1016/j.ecoenv.2019.05.056
215. Guvenius, D.M., Hassanzadeh, P., Bergman, Å., Norén, K. Metabolites of polychlorinated biphenyls in human liver and adipose tissue. *Environ. Toxicol. Chem.* 2002, *21*, 2264–2269, doi:10.1002/etc.5620211102
216. Liu, J., Luo, X.J., Yu, L.H., He, M.J., Chen, S.J., Mai, B.X. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polychlorinated biphenyls (PCBs), hydroxylated and methoxylated-PBDEs, and methylsulfonyl-PCBs in bird serum from south china. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2010, *59*, 492–501, doi:10.1007/s00244-010-9487-4
217. Wiberg, K., Letcher, R., Sandau, C., Duffe, J., Norstrom, R., Haglund, P., Bidleman, T. Enantioselective Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Methylsulfonyl PCBs with Application to Arctic Marine Mammals. *Anal. Chem.* 1998, *70*, 3845–3852, doi:10.1021/ac980064g

218. Larsson, C., Norström, K., Athanasiadis, I., Bignert, A., König, W.A., Bergman, Å. Enantiomeric specificity of methylsulfonyl-PCBs and distribution of bis(4-chlorophenyl) sulfone, PCB, and DDE methyl sulfones in grey seal tissues. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 4950–4955, doi:10.1021/es049361v
219. Hovander, L., Linderholm, L., Athanasiadou, M., Athanasiadis, I., Bignert, A., Fängström, B., Kocan, A., Petrik, J., Trnovec, T., Bergman, A. Levels of PCBs and their metabolites in the serum of residents of a highly contaminated area in Eastern Slovakia. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 3696–3703, doi:10.1021/es0525657
220. Kato, Y., Haraguchi, K., Shibahara, T., Yumoto, S., Masuda, Y., Kimura, R. Reduction of serum thyroxine concentrations by methylsulfonyl metabolites of tetra-, penta- and hexachlorinated biphenyls in male Sprague-Dawley rats. *Chemosphere* 2000, 40, 1233–1240, doi:10.1016/S0045-6535(99)00374-4
221. Kato, Y., Haraguchi, K., Shibahara, T., Shinmura, Y., Masuda, Y., Kimura, R. The induction of hepatic microsomal UDP-glucuronosyltransferase by the methylsulfonyl metabolites of polychlorinated biphenyl congeners in rats. *Chem. Biol. Interact.* 2000, 125, 107–115, doi:10.1016/S0009-2797(99)00168-4
222. Johansson, M., Nilsson, S., Lund, B.O. Interactions between methylsulfonyl PCBs and the glucocorticoid receptor. *Environ. Health Perspect.* 1998, 106, 769–772, doi:10.1289/ehp.98106769
223. Letcher, R.J., Lemmen, J.G., Van Der Burg, B., Brouwer, A., Bergman, Å., Giesy, J.P., Van Den Berg, M. *In vitro* antiestrogenic effects of aryl methyl sulfone metabolites of polychlorinated biphenyls and 2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethene on 17 β -estradiol-induced gene expression in several bioassay systems. *Toxicol. Sci.* 2002, 69, 362–372, doi:10.1093/toxsci/69.2.362
224. Xu, Y., Yu, R.M.K., Zhang, X., Murphy, M.B., Giesy, J.P., Lam, M.H.W., Lam, P.K.S., Wu, R.S.S., Yu, H. Effects of PCBs and MeSO₂-PCBs on adrenocortical steroidogenesis in H295R human adrenocortical carcinoma cells. *Chemosphere* 2006, 63, 772–784, doi:10.1016/j.chemosphere.2005.08.013
225. Bagnati, R., Terzaghi, E., Passoni, A., Davoli, E., Fattore, E., Maspero, A., Palmisano, G., Zanardini, E., Borin, S., Di Guardo, A. Identification of Sulfonated and Hydroxy-Sulfonated Polychlorinated Biphenyl (PCB) Metabolites in Soil: New Classes of Intermediate Products of PCB Degradation? *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 10601–10611, doi:10.1021/acs.est.9b03010
226. Adebuseye, S.A., Picardal, F.W., Ilori, M.O., Amund, O.O. Influence of chlorobenzoic acids on the growth and degradation potentials of PCB-degrading microorganisms. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2008, 24, 1203–1208, doi:10.1007/s11274-007-9594-1
227. Brubaker, W.W., Hites, R.A. Gas-phase oxidation products of biphenyl and polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 3913–3918, doi:10.1021/es9805021
228. Bing, J., Li, L., Lan, B., Liao, G., Zeng, J., Zhang, Q., Li, X. Synthesis of cerium-doped MCM-41 for ozonation of *p*-chlorobenzoic acid in aqueous solution. *Appl. Catal. B Environ.* 2012, 115–116, 16–24, doi:10.1016/j.apcatb.2011.12.017
229. Maki, T., Takeda, K. Benzoic Acid and Derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, 329–342. doi:10.1002/14356007.a03_555
230. Li, X., Zhang, Q., Tang, L., Lu, P., Sun, F., Li, L. Catalytic ozonation of *p*-chlorobenzoic acid by activated carbon and nickel supported activated carbon prepared from petroleum coke. *J. Hazard. Mater.* 2009, 163, 115–120, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.06.068
231. McManus, S.L., Moloney, M., Richards, K.G., Coxon, C.E., Danaher, M. Determination and occurrence of phenoxyacetic acid herbicides and their transformation products in groundwater

- using ultra high performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Molecules* 2014, *19*, 20627–20649, doi:10.3390/molecules191220627
232. Holtze, M.S., Hansen, H.C.B., Juhler, R.K., Sørensen, J., Aamand, J. Microbial degradation pathways of the herbicide dichlobenil in soils with different history of dichlobenil-exposure. *Environ. Pollut.* 2007, *148*, 343–351, doi:10.1016/j.envpol.2006.10.028
 233. Kiefer, K., Müller, A., Singer, H., Hollender, J. New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS. *Water Res.* 2019, *165*, 114972, doi:10.1016/j.watres.2019.114972
 234. Jensen, G.G., Björklund, E., Simonsen, A., Halling-Sørensen, B. Determination of 2,6-dichlorobenzamide and its degradation products in water samples using solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 2009, *1216*, 5199–5206, doi:10.1016/j.chroma.2009.05.009
 235. Sørensen, S.R., Holtze, M.S., Simonsen, A., Aamand, J. Degradation and mineralization of nanomolar concentrations of the herbicide dichlobenil and its persistent metabolite 2,6-dichlorobenzamide by *Aminobacter* spp. isolated from dichlobenil-treated soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 2007, *73*, 399–406, doi:10.1128/AEM.01498-06
 236. EU Pesticides Database (v.2.2) Active substance 2,3,6-TBA. Dostupné online: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=827 [cit. 29. 6. 2021]
 237. EU Pesticides Database (v.2.2) Active substance 2,5-Dichlorobenzoic acid methylester. Dostupné online: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=617 [cit. 29. 6. 2021]
 238. EU Pesticides Database (v.2.2) Active substance Dicamba. Dostupné online: https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=as.details&as_id=613 [cit. 29. 6. 2021]
 239. Lee, P.Y., Chen, C.Y. Toxicity and quantitative structure–activity relationships of benzoic acids to *Pseudokirchneriella subcapitata*. *J. Hazard. Mater.* 2009, *165*, 156–161, doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.09.086
 240. Zhao, Y.H., Ji, G.D., Cronin, M.T.D., Dearden, J.C. QSAR study of the toxicity of benzoic acids to *Vibrio fischeri*, *Daphnia magna* and carp. *Sci. Total Environ.* 1998, *216*, 205–215, doi:10.1016/S0048-9697(98)00157-0
 241. Muccini, M., Layton, A.C., Sayler, G.S., Schultz, T.W. Aquatic toxicities of halogenated benzoic acids to *Tetrahymena pyriformis*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1999, *62*, 616–622, doi:10.1007/s001289900919
 242. Lundell, T.K., Mäkelä, M.R., de Vries, R.P., Hildén, K.S. Genomics, lifestyles and future prospects of wood-decay and litter-decomposing basidiomycota. In: *Advances in Botanical Research*, Academic Press Inc., 2014, Vol. 70, 329–370, doi:10.1016/B978-0-12-397940-7.00011-2
 243. Wong, D.W.S. Structure and Action Mechanism of Ligninolytic Enzymes. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2009, *157*, 174–209, doi:10.1007/s12010-008-8279-z
 244. Ganewatta, M.S., Lokupitiya, H.N., Tang, C. Lignin biopolymers in the age of controlled polymerization. *Polymers* 2019, *11*, 1176, doi:10.3390/polym11071176
 245. Glasser, W.G. About Making Lignin Great Again—Some Lessons From the Past. *Front. Chem.* 2019, *7*, 565, doi:10.3389/fchem.2019.00565
 246. Lundell, T.K., Mäkelä, M.R., Hildén, K. Lignin-modifying enzymes in filamentous basidiomycetes - Ecological, functional and phylogenetic review. *J. Basic Microbiol.* 2010, *50*,

247. Kirk, T.K., Farrell, R.L. Enzymatic “Combustion”: The Microbial Degradation of Lignin. *Annu. Rev. Microbiol.* 1987, *41*, 465–501, doi:10.1146/annurev.mi.41.100187.002341
248. Větrovský, T., Steffen, K.T., Baldrian, P. Potential of cometabolic transformation of polysaccharides and lignin in lignocellulose by soil Actinobacteria. *PLoS One* 2014, *9*, e89108, doi:10.1371/journal.pone.0089108
249. Bugg, T.D.H., Ahmad, M., Hardiman, E.M., Rahmanpour, R. Pathways for degradation of lignin in bacteria and fungi. *Nat. Prod. Rep.* 2011, *28*, 1883–1896
250. Ramachandra, M., Crawford, D.L., Hertel, G. Characterization of an extracellular lignin peroxidase of the lignocellulolytic actinomycete *Streptomyces viridosporus*. *Appl. Environ. Microbiol.* 1988, *54*, 3057–3063, doi:10.1128/aem.54.12.3057-3063.1988
251. Ahmad, M., Taylor, C.R., Pink, D., Burton, K., Eastwood, D., Bending, G.D., Bugg, T.D.H. Development of novel assays for lignin degradation: Comparative analysis of bacterial and fungal lignin degraders. *Mol. Biosyst.* 2010, *6*, 815–821, doi:10.1039/b908966g
252. Janusz, G., Pawlik, A., Sulej, J., Świdarska-Burek, U., Jarosz-Wilkolazka, A., Paszczyński, A. Lignin degradation: Microorganisms, enzymes involved, genomes analysis and evolution. *FEMS Microbiol. Rev.* 2017, *41*, 941–962
253. Janusz, G., Kucharzyk, K.H., Pawlik, A., Staszczak, M., Paszczynski, A.J. Fungal laccase, manganese peroxidase and lignin peroxidase: Gene expression and regulation. *Enzyme Microb. Technol.* 2013, *52*, 1–12, doi:10.1093/femsre/fux049
254. Giardina, P., Faraco, V., Pezzella, C., Piscitelli, A., Vanhulle, S., Sannia, G. Laccases: A never-ending story. *Cell. Mol. Life Sci.* 2010, *67*, 369–385, doi:10.1007/s00018-009-0169-1
255. Janusz, G., Pawlik, A., Swiderska-Burek, U., Polak, J., Sulej, J., Jarosz-Wilkolazka, A., Paszczynski, A., Paszczynski, P. Laccase Properties, Physiological Functions, and Evolution. *Int. J. Mol. Sci.* 2020, *21*, 966, doi:10.3390/ijms21030966
256. Rivera-Hoyos, C.M., Morales-Álvarez, E.D., Poutou-Piñales, R.A., Pedroza-Rodríguez, A.M., Rodríguez-Vázquez, R., Delgado-Boada, J.M. Fungal laccases. *Fungal Biol. Rev.* 2013, *27*, 67–82, doi:10.1016/j.fbr.2013.07.001
257. Rothschild, N., Novotný, Č., Šašek, V., Dosoretz, C.G. Ligninolytic enzymes of the fungus *Irpex lacteus* (*Polyporus tulipiferae*): Isolation and characterization of lignin peroxidase. *Enzyme Microb. Technol.* 2002, *31*, 627–633, doi:10.1016/S0141-0229(02)00171-0
258. Martínez, M.J., Ruiz-Dueñas, F.J., Guillén, F., Martínez, Á.T. Purification and catalytic properties of two manganese peroxidase isoenzymes from *Pleurotus eryngii*. *Eur. J. Biochem.* 1996, *237*, 424–432, doi:10.1111/j.1432-1033.1996.0424k.x
259. Kamitsuji, H., Honda, Y., Watanabe, T., Kuwahara, M. Production and induction of manganese peroxidase isozymes in a white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004, *65*, 287–294, doi:10.1007/s00253-003-1543-9
260. Giardina, P., Palmieri, G., Fontanella, B., Riveccio, V., Sannia, G. Manganese peroxidase isoenzymes produced by *Pleurotus ostreatus* grown on wood sawdust. *Arch. Biochem. Biophys.* 2000, *376*, 171–179, doi:10.1006/abbi.1999.1691
261. Singh, D., Chen, S. The white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: Conditions for the production of lignin-degrading enzymes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2008, *81*, 399–417, doi:10.1007/s00253-008-1706-9
262. Hofrichter, M. Review: Lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). *Enzyme Microb. Technol.* 2002, *30*, 454–466, doi:10.1016/S0141-0229(01)00528-2
263. Baldrian, P. Fungal laccases-occurrence and properties. *FEMS Microbiol. Rev.* 2006, *30*, 215–

242, doi:10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x

264. Mester, T., Tien, M. Oxidation mechanism of ligninolytic enzymes involved in the degradation of environmental pollutants. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2000, 46, 51–59, doi:10.1016/S0964-8305(00)00071-8
265. da Silva Vilar, D., Bilal, M., Bharagava, R.N., Kumar, A., Kumar Nadda, A., Salazar-Banda, G.R., Eguiluz, K.I.B., Romanholo Ferreira, L.F. Lignin-modifying enzymes: a green and environmental responsive technology for organic compound degradation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2021, doi:10.1002/jctb.6751
266. Bilal, M., Iqbal, H.M.N. Ligninolytic Enzymes Mediated Ligninolysis: An Untapped Biocatalytic Potential to Deconstruct Lignocellulosic Molecules in a Sustainable Manner. *Catal. Letters* 2020, 150, 524–543, doi:10.1007/s10562-019-03096-9
267. Pollegioni, L., Tonin, F., Rosini, E. Lignin-degrading enzymes. *FEBS J.* 2015, 282, 1190–1213, doi:10.1111/febs.13224
268. Dhagat, S., Eswari Jujjavarapu, S. Utility of lignin-modifying enzymes: a green technology for organic compounds mycodegradation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2021, jctb.6807, doi:10.1002/jctb.6807
269. Nayanashree, G., Thippeswamy, B. Biodegradation of Natural Rubber by Laccase and Manganese Peroxidase Enzyme of *Bacillus subtilis*. *Environ. Process.* 2015, 2, 761–772, doi:10.1007/s40710-015-0118-y
270. Omar, A.A., Mahgoub, S., Salama, A., Likotrafiti, E., Rhoades, J., Christakis, C., Samaras, P. Evaluation of *Lactobacillus kefir* and manganese peroxidase-producing bacteria for decolorization of melanoidins and reduction of chemical oxygen demand. *Water Environ. J.* 2021, 35, 704–714, doi:10.1111/wej.12663
271. Mate, D.M., Alcalde, M. Laccase: a multi-purpose biocatalyst at the forefront of biotechnology. *Microb. Biotechnol.* 2017, 10, 1457–1467, doi:10.1111/1751-7915.12422
272. Mot, A.C., Silaghi-Dumitrescu, R. Laccases: Complex architectures for one-electron oxidations. *Biochem.* 2012, 77, 1395–1407, doi:10.1134/S0006297912120085
273. Asano, T., Seto, Y., Hashimoto, K., Kurushima, H. Mini-review an insect-specific system for terrestrialization: Laccase-mediated cuticle formation. *Insect Biochem. Mol. Biol.* 2019, 108, 61–70, doi:10.1016/j.ibmb.2019.03.007
274. Chauhan, P.S., Goradia, B., Saxena, A. Bacterial laccase: recent update on production, properties and industrial applications. *3 Biotech* 2017, 7, 1–20, doi:10.1007/s13205-017-0955-7
275. Thurston, C.F. The structure and function of fungal laccases. *Microbiology* 1994, 140, 19–26, doi:10.1099/13500872-140-1-19
276. Wariishi, H., Valli, K., Gold, M.H. Manganese(II) oxidation by manganese peroxidase from the basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. Kinetic mechanism and role of chelators. *J. Biol. Chem.* 1992, 267, 23688–23695, doi:10.1016/s0021-9258(18)35893-9
277. López, C., García-Monteagudo, J.C., Moreira, M.T., Feijoo, G., Lema, J.M. Is the presence of dicarboxylic acids required in the MnP cycle?: Study of Mn³⁺ stability by cyclic voltammetry. *Enzyme Microb. Technol.* 2007, 42, 70–75, doi:10.1016/j.enzmictec.2007.08.002
278. Perez, J., Jeffries, T.W. Role of organic acid chelators in manganese regulation of lignin degradation by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 1993, 39–40, 227–238, doi:10.1007/BF02918992
279. Biko, O.D.V., Viljoen-Bloom, M., van Zyl, W.H. Microbial lignin peroxidases: Applications, production challenges and future perspectives. *Enzyme Microb. Technol.* 2020, 141, 109669, doi:10.1016/j.enzmictec.2020.109669

280. Romero, J.O., Fernández-Fueyo, E., Avila-Salas, F., Recabarren, R., Alzate-Morales, J., Martínez, A.T. Binding and Catalytic Mechanisms of Veratryl Alcohol Oxidation by Lignin Peroxidase: A Theoretical and Experimental Study. *Comput. Struct. Biotechnol. J.* 2019, 17, 1066–1074, doi:10.1016/j.csbj.2019.07.002
281. Falade, A.O., Nwodo, U.U., Iweriebor, B.C., Green, E., Mabinya, L. V., Okoh, A.I. Lignin peroxidase functionalities and prospective applications. *MicrobiologyOpen* 2017, 6, 394, doi:10.1002/mbo3.394
282. Wariishi, H., Gold, M.H. Lignin peroxidase compound III. Mechanism of formation and decomposition. *J. Biol. Chem.* 1990, 265, 2070–2077, doi:10.1016/s0021-9258(19)39941-7
283. Hofrichter, M., Ullrich, R., Pecyna, M.J., Liers, C., Lundell, T. New and classic families of secreted fungal heme peroxidases. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2010, 87, 871–897, doi:10.1007/s00253-010-2633-0
284. Ferreira, P., Hernández-Ortega, A., Herguedas, B., Rencoret, J., Gutiérrez, A., Martínez, M.J., Jiménez-Barbero, J., Medina, M., Martínez, Á.T. Kinetic and chemical characterization of aldehyde oxidation by fungal aryl-alcohol oxidase. *Biochem. J.* 2010, 425, 585–593, doi:10.1042/BJ20091499
285. Guillen, F., MARTINEZ, A.T., MARTINEZ, M.J. Substrate specificity and properties of the aryl-alcohol oxidase from the ligninolytic fungus *Pleurotus eryngii*. *Eur. J. Biochem.* 1992, 209, 603–611, doi:10.1111/j.1432-1033.1992.tb17326.x
286. Bermek, H., Li, K., Eriksson, K.E.L. Studies on mediators of manganese peroxidase for bleaching of wood pulps. *Bioresour. Technol.* 2002, 85, 249–252, doi:10.1016/S0960-8524(02)00132-3
287. Zhang, H., Zhang, J., Zhang, X., Geng, A. Purification and characterization of a novel manganese peroxidase from white-rot fungus *Cerrena unicolor* BBP6 and its application in dye decolorization and denim bleaching. *Process Biochem.* 2018, 66, 222–229, doi:10.1016/j.procbio.2017.12.011
288. Ibrahim, M.N.M., Sriprasanthi, R.B., Shamsudeen, S., Adam, F., Bhawani, S.A. A concise review of the natural existence, synthesis, properties, and applications of syringaldehyde. *BioResources* 2012, 7, 4377–4399, doi:10.15376/biores.7.3.4377-4399
289. Morozova, O. V., Shumakovich, G.P., Shleev, S. V., Yaropolov, Y.I. Laccase-mediator systems and their applications: A review. *Appl. Biochem. Microbiol.* 2007, 43, 523–535, doi:10.1134/S0003683807050055
290. Cañas, A.I., Camarero, S. Laccases and their natural mediators: Biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes. *Biotechnol. Adv.* 2010, 28, 694–705, doi:10.1016/j.biotechadv.2010.05.002
291. Kapich, A.N., Korneichik, T. V., Hatakka, A., Hammel, K.E. Oxidizability of unsaturated fatty acids and of a non-phenolic lignin structure in the manganese peroxidase-dependent lipid peroxidation system. *Enzyme Microb. Technol.* 2010, 46, 136–140, doi:10.1016/j.enzmictec.2009.09.014
292. Inoue, S., Igarashi, Y., Yoneda, Y., Kawai, S., Okamura, H., Nishida, T. Elimination and detoxification of fungicide miconazole and antidepressant sertraline by manganese peroxidase-dependent lipid peroxidation system. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2015, 100, 79–84, doi:10.1016/j.ibiod.2015.02.017
293. Covino, S., Svobodová, K., Křesinová, Z., Petruccioli, M., Federici, F., D'Annibale, A., Čvančarová, M., Cajthaml, T. *In vivo* and *in vitro* polycyclic aromatic hydrocarbons degradation by *Lentinus (Panus) tigrinus* CBS 577.79. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 3004–3012, doi:10.1016/j.biortech.2009.12.020
294. Sack, U., Hofrichter, M., Fritsche, W. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by

- manganese peroxidase of *Nematoloma frowardii*. *FEMS Microbiol. Lett.* 1997, 152, 227–234, doi:10.1111/j.1574-6968.1997.tb10432.x
295. Nelson, D.R. Cytochrome P450 diversity in the tree of life. *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics* 2018, 1866, 141–154, doi:10.1016/j.bbapap.2017.05.003
 296. Črešnar, B., Petrič, Š. Cytochrome P450 enzymes in the fungal kingdom. *Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteomics* 2011, 1814, 29–35, doi:10.1016/j.bbapap.2010.06.020
 297. Svobodová, K., Mikesková, H., Petrácková, D. Fungal microsomes in a biotransformation perspective: Protein nature of membrane-associated reactions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2013, 97, 10263–10273, doi:10.1007/s00253-013-5347-2
 298. Durairaj, P., Hur, J.S., Yun, H. Versatile biocatalysis of fungal cytochrome P450 monooxygenases. *Microb. Cell Fact.* 2016, 15, 125, doi:10.1186/s12934-016-0523-6
 299. Masaphy, S., Levanon, D., Henis, Y., Venkateswarlu, K., Kelly, S.L. Evidence for cytochrome P-450 and P-450-mediated benzo(a)pyrene hydroxylation in the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *FEMS Microbiol. Lett.* 1996, 135, 51–5, doi:10.1111/j.1574-6968.1996.tb07965.x
 300. Ning, D., Wang, H., Ding, C., Lu, H. Novel evidence of cytochrome P450-catalyzed oxidation of phenanthrene in *Phanerochaete chrysosporium* under ligninolytic conditions. *Biodegradation* 2010, 21, 889–901, doi:10.1007/s10532-010-9349-9
 301. Stella, T., Covino, S., Křesinová, Z., D'Annibale, A., Petruccioli, M., Čvančarová, M., Cajthaml, T. Chlorobenzoic acid degradation by *Lentinus (Panus) tigrinus*: *In vivo* and *in vitro* mechanistic study-evidence for P-450 involvement in the transformation. *J. Hazard. Mater.* 2013, 260, 975–983, doi:10.1016/j.jhazmat.2013.07.004
 302. Křesinová, Z., Moeder, M., Ezechiáš, M., Svobodová, K., Cajthaml, T. Mechanistic study of 17 α -ethinylestradiol biodegradation by *Pleurotus ostreatus*: Tracking of extracellular and intracellular degradation mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 13377–13385, doi:10.1021/es3029507
 303. Ning, D., Wang, H. Involvement of Cytochrome P450 in Pentachlorophenol Transformation in a White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *PLoS One* 2012, 7, e45887, doi:10.1371/journal.pone.0045887
 304. Jauregui, J., Valderrama, B., Albores, A., Vazquez-Duhalt, R. Microsomal transformation of organophosphorus pesticides by white rot fungi. *Biodegradation* 2003, 14, 397–406, doi:10.1023/A:1027316610450
 305. Covino, S., Čvančarová, M., Muzikář, M., Svobodová, K., D'annibale, A., Petruccioli, M., Federici, F., Křesinová, Z., Cajthaml, T. An efficient PAH-degrading *Lentinus (Panus) tigrinus* strain: effect of inoculum formulation and pollutant bioavailability in solid matrices. *J. Hazard. Mater.* 2010, 183, 669–76, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.078
 306. Křesinová, Z., Linhartová, L., Filipová, A., Ezechiáš, M., Mašín, P., Cajthaml, T. Biodegradation of endocrine disruptors in urban wastewater using *Pleurotus ostreatus* bioreactor. *N. Biotechnol.* 2018, 43, 53–61, doi:10.1016/j.nbt.2017.05.004
 307. Mori, T., Kondo, R. Oxidation of chlorinated dibenzo-*p*-dioxin and dibenzofuran by white-rot fungus, *Phlebia lindtneri*. *FEMS Microbiol. Lett.* 2002, 216, 223–227, doi:10.1111/j.1574-6968.2002.tb11439.x
 308. Palmieri, G., Cennamo, G., Sannia, G. Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. *Enzyme Microb. Technol.* 2005, 36, 17–24, doi:10.1016/j.enzmtec.2004.03.026
 309. Takada, S., Nakamura, M., Matsueda, T., Kondo, R., Sakai, K. Degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by the white rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Appl. Environ. Microbiol.* 1996, 62, 4323–4328, doi:10.1128/aem.62.12.4323-

310. Kamei, I., Kondo, R. Biotransformation of dichloro-, trichloro-, and tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin by the white-rot fungus *Phlebia lindtneri*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005, *68*, 560–566, doi:10.1007/s00253-005-1947-9
311. Mileski, G.J., Bumpus, J.A., Jurek, M.A., Aust, S.D. Biodegradation of pentachlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 1988, *54*, 2885–2889, doi:10.1128/aem.54.12.2885-2889.1988
312. Ryu, W.R., Shim, S.H., Jang, M.Y., Jeon, Y.J., Oh, K.K., Cho, M.H. Biodegradation of pentachlorophenol by white rot fungi under ligninolytic and nonligninolytic conditions. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2000, *5*, 211–214, doi:10.1007/BF02936597
313. Xiao, P., Kondo, R. Biodegradation and biotransformation of pentachlorophenol by wood-decaying white rot fungus *Phlebia acanthocystis* TMIC34875. *J. Wood Sci.* 2020, *66*, 1–11, doi:10.1186/s10086-020-1849-6
314. Purnomo, A.S., Nawfa, R., Martak, F., Shimizu, K., Kamei, I. Biodegradation of Aldrin and Dieldrin by the White-Rot Fungus *Pleurotus ostreatus*. *Curr. Microbiol.* 2017, *74*, 320–324, doi:10.1007/s00284-016-1184-8
315. Mori, T., Wang, J., Tanaka, Y., Nagai, K., Kawagishi, H., Hirai, H. Bioremediation of the neonicotinoid insecticide clothianidin by the white-rot fungus *Phanerochaete sordida*. *J. Hazard. Mater.* 2017, *321*, 586–590, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.049
316. Kamei, I., Watanabe, M., Harada, K., Miyahara, T., Suzuki, S., Matsufuji, Y., Kondo, R. Influence of soil properties on the biodegradation of 1,3,6,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin and fungal treatment of contaminated paddy soil by white rot fungus *Phlebia brevispora*. *Chemosphere* 2009, *75*, 1294–1300, doi:10.1016/j.chemosphere.2009.03.028
317. Hirano, T., Honda, Y., Watanabe, T., Kuwahara, M. Degradation of bisphenol a by the lignin-degrading enzyme, manganese peroxidase, produced by the while-rot basidiomycete, *Pleurotus ostreatus*. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2000, *64*, 1958–1962, doi:10.1271/bbb.64.1958
318. Rodarte-Morales, A.I., Feijoo, G., Moreira, M.T., Lema, J.M. Degradation of selected pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by white-rot fungi. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2011, *27*, 1839–1846, doi:10.1007/s11274-010-0642-x
319. Cajthaml, T., Křesinová, Z., Svobodová, K., Möder, M. Biodegradation of endocrine-disrupting compounds and suppression of estrogenic activity by ligninolytic fungi. *Chemosphere* 2009, *75*, 745–50, doi:10.1016/j.chemosphere.2009.01.034
320. Xu, G., Wang, J. Biodegradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by white-rot fungus *Phlebia lindtneri*. *Chemosphere* 2014, *110*, 70–77, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.052
321. Uhnáková, B., Petříčková, A., Biedermann, D., Homolka, L., Vejvoda, V., Bednář, P., Papoušková, B., Šulc, M., Martínková, L. Biodegradation of brominated aromatics by cultures and laccase of *Trametes versicolor*. *Chemosphere* 2009, *76*, 826–832, doi:10.1016/j.chemosphere.2009.04.016
322. Chairin, T., Nitheranont, T., Watanabe, A., Asada, Y., Khanongnuch, C., Lumyong, S. Biodegradation of bisphenol A and decolorization of synthetic dyes by laccase from white-rot fungus, *Trametes polyzona*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2013, *169*, 539–545, doi:10.1007/s12010-012-9990-3
323. Chen, A., Li, W., Zhang, X., Shang, C., Luo, S., Cao, R., Jin, D. Biodegradation and detoxification of neonicotinoid insecticide thiamethoxam by white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Hazard. Mater.* 2021, *417*, 126017, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126017
324. Wang, J., Tanaka, Y., Ohno, H., Jia, J., Mori, T., Xiao, T., Yan, B., Kawagishi, H., Hirai, H. Biotransformation and detoxification of the neonicotinoid insecticides nitenpyram and

- dinotefuran by *Phanerochaete sordida* YK-624. *Environ. Pollut.* 2019, 252, 856–862, doi:10.1016/j.envpol.2019.06.022
325. Xiao, P., Kondo, R. Potency of *Phlebia* species of white rot fungi for the aerobic degradation, transformation and mineralization of lindane. *J. Microbiol.* 2020, 58, 395–404, doi:10.1007/s12275-020-9492-x
 326. Linhartová, L., Michalíková, K., Šrédlová, K., Cajthaml, T. Biodegradability of Dental Care Antimicrobial Agents Chlorhexidine and Octenidine by Ligninolytic Fungi. *Molecules* 2020, 25, 400, doi:10.3390/molecules25020400
 327. Xiao, P., Mori, T., Kamei, I., Kiyota, H., Takagi, K., Kondo, R. Novel metabolic pathways of organochlorine pesticides dieldrin and aldrin by the white rot fungi of the genus *Phlebia*. *Chemosphere* 2011, 85, 218–224, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.028
 328. Mir-Tutusaus, J.A., Masís-Mora, M., Corcellas, C., Eljarrat, E., Barceló, D., Sarrà, M., Caminal, G., Vicent, T., Rodríguez-Rodríguez, C.E. Degradation of selected agrochemicals by the white rot fungus *Trametes versicolor*. *Sci. Total Environ.* 2014, 500–501, 235–242, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2014.08.116
 329. Purnomo, A.S., Mori, T., Putra, S.R., Kondo, R. Biotransformation of heptachlor and heptachlor epoxide by white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2013, 82, 40–44, doi:10.1016/j.ibiod.2013.02.013
 330. Čvančarová, M., Moeder, M., Filipová, A., Cajthaml, T. Biotransformation of fluoroquinolone antibiotics by ligninolytic fungi - Metabolites, enzymes and residual antibacterial activity. *Chemosphere* 2014, 136, 311–320, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.12.012
 331. Marco-Urrea, E., Radjenović, J., Caminal, G., Petrović, M., Vicent, T., Barceló, D. Oxidation of atenolol, propranolol, carbamazepine and clofibric acid by a biological Fenton-like system mediated by the white-rot fungus *Trametes versicolor*. *Water Res.* 2010, 44, 521–532, doi:10.1016/j.watres.2009.09.049
 332. Donoso, C., Becerra, J., Martínez, M., Garrido, N., Silva, M. Degradative ability of 2,4,6-tribromophenol by saprophytic fungi *Trametes versicolor* and *Agaricus augustus* isolated from chilean forestry. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2008, 24, 961–968, doi:10.1007/s11274-007-9559-4
 333. Kim, H.Y., Song, H.G. Comparison of 2,4,6-trinitrotoluene degradation by seven strains of white rot fungi. *Curr. Microbiol.* 2000, 41, 317–20, doi:10.1007/s002840010142
 334. Nguyen, L.N., van de Merwe, J.P., Hai, F.I., Leusch, F.D.L., Kang, J., Price, W.E., Roddick, F., Magram, S.F., Nghiem, L.D. Laccase-syringaldehyde-mediated degradation of trace organic contaminants in an enzymatic membrane reactor: Removal efficiency and effluent toxicity. *Bioresour. Technol.* 2016, 200, 477–484, doi:10.1016/j.biortech.2015.10.054
 335. Varga, B., Somogyi, V., Meiczinger, M., Kováts, N., Domokos, E. Enzymatic treatment and subsequent toxicity of organic micropollutants using oxidoreductases - A review. *J. Clean. Prod.* 2019, 221, 306–322, doi:10.1016/j.jclepro.2019.02.135
 336. Pánek, M., Wiesnerová, L., Jablonský, I., Novotný, D., Tomšovský, M. What is cultivated oyster mushroom? Phylogenetic and physiological study of *Pleurotus ostreatus* and related taxa. *Mycol. Prog.* 2019, 18, 1173–1186, doi:10.1007/s11557-019-01515-0
 337. Gasecka, M., Drzewiecka, K., Siwulski, M., Sobieralski, K. Evaluation of polychlorinated biphenyl degradation through refuse from *Pleurotus ostreatus*, *Lentinula edodes* and *Agaricus bisporus* production. *Folia Hort.* 2015, 27, 135–144, doi:10.1515/fhort-2015-0023
 338. Di Gregorio, S., Becarelli, S., Siracusa, G., Ruffini Castiglione, M., Petroni, G., Masini, G., Gentini, A., de Lima e Silva, M.R., Lorenzi, R. *Pleurotus ostreatus* spent mushroom substrate for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: The case study of a pilot dynamic biopile

- for the decontamination of a historically contaminated soil. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2016, *91*, 1654–1664, doi:10.1002/jctb.4936
339. Purnomo, A.S., Mori, T., Kamei, I., Nishii, T., Kondo, R. Application of mushroom waste medium from *Pleurotus ostreatus* for bioremediation of DDT-contaminated soil. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2010, *64*, 397–402, doi:10.1016/j.ibiod.2010.04.007
 340. Siracusa, G., Becarelli, S., Lorenzi, R., Gentini, A., Di Gregorio, S. PCB in the environment: bio-based processes for soil decontamination and management of waste from the industrial production of *Pleurotus ostreatus*. *N. Biotechnol.* 2017, *39*, 232–239, doi:10.1016/j.nbt.2017.08.011
 341. Šrédlová, K., Škrob, Z., Filipová, A., Mašín, P., Holecová, J., Cajthaml, T. Biodegradation of PCBs in contaminated water using spent oyster mushroom substrate and a trickle-bed bioreactor. *Water Res.* 2020, *170*, 115274, doi:10.1016/j.watres.2019.115274
 342. Chiu, S.W., Ching, M.L., Fong, K.L., Moore, D. Spent oyster mushroom substrate performs better than many mushroom mycelia in removing the biocide pentachlorophenol. *Mycol. Res.* 1998, *102*, 1553–1562, doi:10.1017/S0953756298007588
 343. Law, W.M., Lau, W.N., Lo, K.L., Wai, L.M., Chiu, S.W. Removal of biocide pentachlorophenol in water system by the spent mushroom compost of *Pleurotus pulmonarius*. *Chemosphere* 2003, *52*, 1531–1537, doi:10.1016/S0045-6535(03)00492-2
 344. Chang, B.-V., Fan, S.-N., Tsai, Y.-C., Chung, Y.-L., Tu, P.-X., Yang, C.-W. Removal of emerging contaminants using spent mushroom compost. *Sci. Total Environ.* 2018, *634*, 922–933, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.366
 345. Trejo-Hernandez, M.R., Lopez-Munguia, A., Quintero Ramirez, R. Residual compost of *Agaricus bisporus* as a source of crude laccase for enzymic oxidation of phenolic compounds. *Process Biochem.* 2001, *36*, 635–639, doi:10.1016/S0032-9592(00)00257-0
 346. Yang, C.-W., Chen, W.-Z., Chang, B.-V. Biodegradation of tetrabromobisphenol-A in sludge with spent mushroom compost. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 2017, *119*, 387–395, doi:10.1016/j.ibiod.2016.10.051
 347. Li, X., Lin, X., Zhang, J., Wu, Y., Yin, R., Feng, Y., Wang, Y. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by crude extracts from spent mushroom substrate and its possible mechanisms. *Curr. Microbiol.* 2010, *60*, 336–342, doi:10.1007/s00284-009-9546-0
 348. Plačková, M., Svobodová, K., Cajthaml, T. Laccase activity profiling and gene expression in PCB-degrading cultures of *Trametes versicolor*. *Int. Biodeterior. Biodegradation* 2012, *71*, 22–28, doi:10.1016/J.IBIOD.2012.03.005
 349. Moeder, M., Cajthaml, T., Koeller, G., Erbanová, P., Šašek, V. Structure selectivity in degradation and translocation of polychlorinated biphenyls (Delor 103) with a *Pleurotus ostreatus* (oyster mushroom) culture. *Chemosphere* 2005, *61*, 1370–1378, doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2005.02.098
 350. Kubátová, A., Erbanová, P., Eichlerová, I., Homolka, L., Nerud, F., Šašek, V. PCB congener selective biodegradation by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus* in contaminated soil. *Chemosphere* 2001, *43*, 207–215, doi:10.1016/S0045-6535(00)00154-5
 351. Gayosso-Canales, M., Rodríguez-Vázquez, R., Esparza-García, F.J., Bermúdez-Cruz, R.M. PCBs stimulate laccase production and activity in *Pleurotus ostreatus* thus promoting their removal. *Folia Microbiol.* 2012, *57*, 149–158, doi:10.1007/s12223-012-0106-9
 352. Novotný, Č., Vyas, B.R.M., Erbanová, P., Kubátová, A., Šašek, V. Removal of PCBs by Various White Rot Fungi in Liquid Cultures. *Folia Microbiol.* 1997, *42*, 136–140, doi:10.1007/BF02898723
 353. Novotný, Č., Svobodová, K., Erbanová, P., Cajthaml, T., Kasinath, A., Lang, E., Šašek, V. Ligninolytic fungi in bioremediation: extracellular enzyme production and degradation rate. *Soil*

Biol. Biochem. 2004, 36, 1545–1551, doi:10.1016/j.soilbio.2004.07.019

354. Ruiz-Aguilar, G.M.L., Fernández-Sánchez, J.M., Rodríguez-Vázquez, R., Poggi-Varaldo, H. Degradation by white-rot fungi of high concentrations of PCB extracted from a contaminated soil. *Adv. Environ. Res.* 2002, 6, 559–568, doi:10.1016/S1093-0191(01)00102-2
355. Takagi, S., Shiota, C., Sakaguchi, K., Suzuki, J., Sue, T., Nagasaka, H., Hisamatsu, S., Sonoki, S. Exoenzymes of *Trametes versicolor* can metabolize coplanar PCB congeners and hydroxy PCB. *Chemosphere* 2007, 67, 54–57, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.090
356. Nikolaivits, E., Siaperas, R., Agrafiotis, A., Ouazzani, J., Magoulas, A., Gioti, A., Topakas, E. Functional and transcriptomic investigation of laccase activity in the presence of PCB29 identifies two novel enzymes and the multicopper oxidase repertoire of a marine-derived fungus. *Sci. Total Environ.* 2021, 775, 145818, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.145818
357. Schultz, A., Jonas, U., Hammer, E., Schauer, F. Dehalogenation of Chlorinated Hydroxybiphenyls by Fungal Laccase. *Appl. Environ. Microbiol.* 2001, 67, 4377–4381, doi:10.1128/AEM.67.9.4377-4381.2001
358. Fujihiro, S., Higuchi, R., Hisamatsu, S., Sonoki, S. Metabolism of hydroxylated PCB congeners by cloned laccase isoforms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2009, 82, 853–860, doi:10.1007/s00253-008-1798-2
359. Jiang, G.X., Niu, J.F., Zhang, S.P., Zhang, Z.Y., Xie, B. Prediction of biodegradation rate constants of hydroxylated polychlorinated biphenyls by fungal laccases from *Trametes versicolor* and *Pleurotus ostreatus*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2008, 81, 1–6, doi:10.1007/s00128-008-9433-6
360. Keum, Y.S., Li, Q.X. Fungal laccase-catalyzed degradation of hydroxy polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 2004, 56, 23–30, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.02.028
361. Šrédlová, K., Šírová, K., Stella, T., Cajthaml, T. Degradation products of polychlorinated biphenyls and their *in vitro* transformation by ligninolytic fungi. *Toxics* 2021, 9, 81, doi:10.3390/toxics9040081
362. Kordon, K., Mikolasch, A., Schauer, F. Oxidative dehalogenation of chlorinated hydroxybiphenyls by laccases of white-rot fungi. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2010, 64, 203–209, doi:10.1016/j.ibiod.2009.10.010
363. Muzikář, M., Křesinová, Z., Svobodová, K., Filipová, A., Čvančarová, M., Cajthamlová, K., Cajthaml, T. Biodegradation of chlorobenzoic acids by ligninolytic fungi. *J. Hazard. Mater.* 2011, 196, 386–94, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.09.041
364. Ferreira, P., Medina, M., Guillén, F., Martínez, M.J., Van Berkel, W.J.H., Martínez, Á.T. Spectral and catalytic properties of aryl-alcohol oxidase, a fungal flavoenzyme acting on polyunsaturated alcohols. *Biochem. J.* 2005, 389, 731–738, doi:10.1042/BJ20041903
365. Monfort, O., Usman, M., Soutrel, I., Hanna, K. Ferrate(VI) based chemical oxidation for the remediation of aged PCB contaminated soil: Comparison with conventional oxidants and study of limiting factors. *Chem. Eng. J.* 2019, 355, 109–117, doi:10.1016/j.cej.2018.08.116
366. Ancona, V., Barra Caracciolo, A., Grenni, P., Di Lenola, M., Campanale, C., Calabrese, A., Uricchio, V.F., Mascolo, G., Massacci, A. Plant-assisted bioremediation of a historically PCB and heavy metal-contaminated area in Southern Italy. *N. Biotechnol.* 2017, 38, 65–73, doi:10.1016/j.nbt.2016.09.006
367. Terzaghi, E., Vergani, L., Mapelli, F., Borin, S., Raspa, G., Zanardini, E., Morosini, C., Anelli, S., Nastasio, P., Sale, V.M., *et al.* Rhizoremediation of weathered PCBs in a heavily contaminated agricultural soil: Results of a biostimulation trial in semi field conditions. *Sci. Total Environ.* 2019, 686, 484–496, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.458
368. Sharov, P., Abbasov, R., Temnikova, A. Remediation of soil contaminated with persistent organic

- pollutants in Sumgait, Azerbaijan. *Environ. Monit. Assess.* 2019, *191*, 464, doi:10.1007/s10661-019-7560-7
369. Blais, J.M., Froese, K.L., Kimpe, L.E., Muir, D.C.G., Backus, S., Comba, M., Schindler, D.W. Assessment and characterization of polychlorinated biphenyls near a hazardous waste incinerator: Analysis of vegetation, snow, and sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 2003, *22*, 126–133, doi:10.1002/etc.5620220116
 370. Van Caneghem, J., Block, C., Vandecasteele, C. Destruction and formation of dioxin-like PCBs in dedicated full scale waste incinerators. *Chemosphere* 2014, *94*, 42–47, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.09.008
 371. Hu, X., Zhu, J., Ding, Q. Environmental life-cycle comparisons of two polychlorinated biphenyl remediation technologies: Incineration and base catalyzed decomposition. *J. Hazard. Mater.* 2011, *191*, 258–268, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.073
 372. Qi, Z., Buekens, A., Liu, J., Chen, T., Lu, S., Li, X., Cen, K. Some technical issues in managing PCBs. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2014, *21*, 6448–6462, doi:10.1007/s11356-013-1926-0
 373. Filip, L., Zolal, A. Perzistentní organické látky v životním prostředí a technologie pro jejich odstraňování, *Chem. listy* 2017, *111*, 782–788
 374. De Gisi, S., Todaro, F., Mesto, E., Schingaro, E., Notarnicola, M. Recycling contaminated marine sediments as filling materials by pilot scale stabilization/solidification with lime, organoclay and activated carbon. *J. Clean. Prod.* 2020, *269*, 122416, doi:10.1016/j.jclepro.2020.122416
 375. Malviya, R., Chaudhary, R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review. *J. Hazard. Mater.* 2006, *137*, 267–276, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.01.065
 376. Wang, L., Chen, L., Tsang, D.C.W., Li, J.S., Yeung, T.L.Y., Ding, S., Poon, C.S. Green remediation of contaminated sediment by stabilization/solidification with industrial by-products and CO₂ utilization. *Sci. Total Environ.* 2018, *631–632*, 1321–1327, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.103
 377. Trussell, S., Spence, R.D. A review of solidification/stabilization interferences. *Waste Manag.* 1994, *14*, 507–519, doi:10.1016/0956-053X(94)90134-1
 378. Todaro, F., De Gisi, S., Notarnicola, M. Contaminated marine sediment stabilization/solidification treatment with cement/lime: leaching behaviour investigation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, *27*, 21407–21415, doi:10.1007/s11356-020-08562-1
 379. Chen, Q.Y., Tyrer, M., Hills, C.D., Yang, X.M., Carey, P. Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: A review. *Waste Manag.* 2009, *29*, 390–403, doi:10.1016/j.wasman.2008.01.019
 380. Yilmaz, O., Ünlü, K., Cokca, E. Solidification/Stabilization of Hazardous Wastes Containing Metals and Organic Contaminants. *J. Environ. Eng.* 2003, *129*, 366–376, doi:10.1061/(asce)0733-9372(2003)129:4(366)
 381. Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., Scarinci, G. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003, *7*, 225–239, doi:10.1016/j.cossms.2003.08.002
 382. Bingham, P.A., Hand, R.J. Vitrification of toxic wastes: A brief review. *Adv. Appl. Ceram.* 2006, *105*, 21–31, doi:10.1179/174367606X81687
 383. Takigami, H., Etoh, T., Nishio, T., Sakai, S.I. Chemical and bioassay monitoring of PCB-contaminated soil remediation using solvent extraction technology. *J. Environ. Monit.* 2008, *10*, 198–205, doi:10.1039/b715474g
 384. Oshita, K., Takaoka, M., Kitade, S. ichiro, Takeda, N., Kanda, H., Makino, H., Matsumoto, T., Morisawa, S. Extraction of PCBs and water from river sediment using liquefied dimethyl ether

- as an extractant. *Chemosphere* 2010, 78, 1148–1154, doi:10.1016/j.chemosphere.2009.12.017
385. Majid, A., Argue, S., Sparks, B.D. Removal of Aroclor 1016 from contaminated soil by Solvent Extraction Soil Agglomeration Process. *J. Environ. Eng. Sci.* 2002, 1, 59–64, doi:10.1139/s01-002
 386. Nam, P., Kapila, S., Liu, Q., Tumiatti, W., Porciani, A., Flanigan, V. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil. *Chemosphere* 2001, 43, 485–491, doi:10.1016/S0045-6535(00)00398-2
 387. Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ribeiro, A.B. Overview of *in Situ* and *ex Situ* Remediation Technologies for PCB-contaminated Soils and Sediments and Obstacles. *Sci. Total Environ.* 2013, 446, 237–260, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.098
 388. Anitescu, G., Tavlarides, L.L. Supercritical extraction of contaminants from soils and sediments. *J. Supercrit. Fluids* 2006, 38, 167–180, doi:10.1016/j.supflu.2006.03.024
 389. Kim, K., Son, S.H., Kim, K.S., Kim, K., Kim, Y.C. Environmental effects of supercritical water oxidation (SCWO) process for treating transformer oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs). *Chem. Eng. J.* 2010, 165, 170–174, doi:10.1016/j.cej.2010.09.012
 390. Kim, K., Kim, K., Son, S.H., Cho, J., Kim, Y.C. Supercritical water oxidation of transformer oil contaminated with PCBs - A road to commercial plant from bench-scale facility. *J. Supercrit. Fluids* 2011, 58, 121–130, doi:10.1016/j.supflu.2011.04.021
 391. Marrone, P.A., Hodes, M., Smith, K.A., Tester, J.W. Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation - Part B: Commercial/full-scale applications. *J. Supercrit. Fluids* 2004, 29, 289–312, doi:10.1016/S0896-8446(03)00092-5
 392. Marulanda, V., Bolaños, G. Supercritical water oxidation of a heavily PCB-contaminated mineral transformer oil: Laboratory-scale data and economic assessment. *J. Supercrit. Fluids* 2010, 54, 258–265, doi:10.1016/j.supflu.2010.04.008
 393. Akhondi, M., Dadkhah, A.A. Base-catalysed decomposition of polychlorinated biphenyls in transformer oils by mixture of sodium hydroxide, glycerol and iron. *R. Soc. Open Sci.* 2018, 5, 172401, doi:10.1098/rsos.172401
 394. Schupp, D.A., Krishnan, E.R., Huffman, G.L. A performance history of the base catalyzed decomposition (BCD) process. *Remediation* 1999, 9, 1–11, doi:10.1002/rem.3440090402
 395. Kupryianchyk, D., Rakowska, M.I., Roessink, I., Reichman, E.P., Grotenhuis, J.T.C., Koelmans, A.A. *In situ* treatment with activated carbon reduces bioaccumulation in aquatic food chains. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 4563–4571, doi:10.1021/es305265x
 396. Kirtay, V., Conder, J., Rosen, G., Magar, V., Grover, M., Arblaster, J., Fettes, K., Chadwick, B. Performance of an *in situ* activated carbon treatment to reduce PCB availability in an active harbor. *Environ. Toxicol. Chem.* 2018, 37, 1767–1777, doi:10.1002/etc.4121
 397. Patmont, E., Jalalizadeh, M., Bokare, M., Needham, T., Vance, J., Greene, R., Cargill, J., Ghosh, U. Full-Scale Application of Activated Carbon to Reduce Pollutant Bioavailability in a 5-Acre Lake. *J. Environ. Eng.* 2020, 146, 04020024, doi:10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001667
 398. Rakowska, M.I., Kupryianchyk, D., Harmsen, J., Grotenhuis, T., Koelmans, A.A. *In situ* remediation of contaminated sediments using carbonaceous materials. *Environ. Toxicol. Chem.* 2012, 31, 693–704, doi:10.1002/etc.1763
 399. Janssen, E.M.L., Beckingham, B.A. Biological responses to activated carbon amendments in sediment remediation. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 7595–7607, doi:10.1021/es401142e
 400. Abel, S., Nybom, I., Mäenpää, K., Hale, S.E., Cornelissen, G., Akkanen, J. Mixing and capping techniques for activated carbon based sediment remediation – Efficiency and adverse effects for *Lumbriculus variegatus*. *Water Res.* 2017, 114, 104–112, doi:10.1016/j.watres.2017.02.025

401. Samuelsson, G.S., Hedman, J.E., Elmquist Kruså, M., Gunnarsson, J.S., Cornelissen, G. Capping *in situ* with activated carbon in Trondheim harbor (Norway) reduces bioaccumulation of PCBs and PAHs in marine sediment fauna. *Mar. Environ. Res.* 2015, 109, 103–112, doi:10.1016/j.marenvres.2015.06.003
402. Abel, S., Akkanen, J. Novel, Activated Carbon-Based Material for *in-Situ* Remediation of Contaminated Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2019, 53, 3217–3224, doi:10.1021/acs.est.8b06471
403. Sanders, J.P., Andrade, N.A., Menzie, C.A., Amos, C.B., Gilmour, C.C., Henry, E.A., Brown, S.S., Ghosh, U. Persistent reductions in the bioavailability of PCBs at a tidally inundated *Phragmites australis* marsh amended with activated carbon. *Environ. Toxicol. Chem.* 2018, 37, 2496–2505, doi:10.1002/etc.4186
404. Abel, S., Akkanen, J. A Combined Field and Laboratory Study on Activated Carbon-Based Thin Layer Capping in a PCB-Contaminated Boreal Lake. *Environ. Sci. Technol.* 2018, 52, 4702–4710, doi:10.1021/acs.est.7b05114
405. Denyes, M.J., Rutter, A., Zeeb, B.A. *In situ* application of activated carbon and biochar to PCB-contaminated soil and the effects of mixing regime. *Environ. Pollut.* 2013, 182, 201–208, doi:10.1016/j.envpol.2013.07.016
406. Gomez-Eyles, J.L., Ghosh, U. Enhanced biochars can match activated carbon performance in sediments with high native bioavailability and low final porewater PCB concentrations. *Chemosphere* 2018, 203, 179–187, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.03.132
407. Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ribeiro, A.B. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere* 2012, 87, 1077–1090, doi:10.1016/j.chemosphere.2012.02.037
408. Tian, Y., Boulangé-Lecomte, C., Benamar, A., Giusti-Petruciani, N., Duflot, A., Olivier, S., Frederick, C., Forget-Leray, J., Portet-Koltalo, F. Application of a crustacean bioassay to evaluate a multi-contaminated (metal, PAH, PCB) harbor sediment before and after electrokinetic remediation using eco-friendly enhancing agents. *Sci. Total Environ.* 2017, 607–608, 944–953, doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.094
409. Fan, G., Cang, L., Fang, G., Zhou, D. Surfactant and oxidant enhanced electrokinetic remediation of a PCBs polluted soil. *Sep. Purif. Technol.* 2014, 123, 106–113, doi:10.1016/j.seppur.2013.12.035
410. Pedersen, K.B., Lejon, T., Jensen, P.E., Ottosen, L.M. Simultaneous electrodialytic removal of PAH, PCB, TBT and heavy metals from sediments. *J. Environ. Manage.* 2017, 198, 192–202, doi:10.1016/j.jenvman.2017.04.075
411. Benamar, A., Ammami, M.T., Song, Y., Portet-Koltalo, F. Scale-up of electrokinetic process for dredged sediments remediation. *Electrochim. Acta* 2020, 352, 136488, doi:10.1016/j.electacta.2020.136488
412. Benamar, A., Tian, Y., Portet-Koltalo, F., Ammami, M.T., Giusti-Petruciani, N., Song, Y., Boulangé-Lecomte, C. Enhanced electrokinetic remediation of multi-contaminated dredged sediments and induced effect on their toxicity. *Chemosphere* 2019, 228, 744–755, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.04.063
413. Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. Electoremediation of PCB contaminated soil combined with iron nanoparticles: Effect of the soil type. *Chemosphere* 2015, 131, 157–163, doi:10.1016/j.chemosphere.2015.03.007
414. Fan, G., Cang, L., Gomes, H.I., Zhou, D. Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: Effect of different activation methods. *Chemosphere* 2016, 144, 138–147, doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.074

415. Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ottosen, L.M., Ribeiro, A.B. Electrodialytic remediation of polychlorinated biphenyls contaminated soil with iron nanoparticles and two different surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 2014, *433*, 189–195, doi:10.1016/j.jcis.2014.07.022
416. Fan, G., Cang, L., Fang, G., Qin, W., Ge, L., Zhou, D. Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: Effect of injection spot. *Chemosphere* 2014, *117*, 410–418, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.08.006
417. Jing, R., Fusi, S., Kjellerup, B. V. Remediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in contaminated soils and sediment: State of knowledge and perspectives. *Front. Environ. Sci.* 2018, *6*, 1–17, doi:10.3389/fenvs.2018.00079
418. Entezari, M., Godini, H., Sheikhmohammadi, A., Esrafil, A. Enhanced degradation of polychlorinated biphenyls with simultaneous usage of reductive and oxidative agents over UV/sulfite/TiO₂ process as a new approach of advanced oxidation/reduction processes. *J. Water Process Eng.* 2019, *32*, 100983, doi:10.1016/j.jwpe.2019.100983
419. Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chem. Eng. J.* 2016, *284*, 582–598, doi:10.1016/j.cej.2015.09.001
420. Wang, H., Hwang, J., Huang, J., Xu, Y., Yu, G., Li, W., Zhang, K., Liu, K., Cao, Z., Ma, X., *et al.* Mechanochemical remediation of PCB contaminated soil. *Chemosphere* 2017, *168*, 333–340, doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.10.073
421. Lu, M., Lv, T., Li, Y., Peng, Z., Cagnetta, G., Sheng, S., Huang, J., Yu, G., Weber, R. Formation of brominated and chlorinated dioxins and its prevention during a pilot test of mechanochemical treatment of PCB and PBDE contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, *24*, 20072–20081, doi:10.1007/s11356-017-9574-4
422. Aresta, M., Dibenedetto, A., Fragale, C., Pastore, T. High-energy milling to decontaminate soils polluted by polychlorobiphenyls and atrazine. *Environ. Chem. Lett.* 2004, *2*, 1–4, doi:10.1007/s10311-003-0057-0
423. Cagnetta, G., Robertson, J., Huang, J., Zhang, K., Yu, G. Mechanochemical destruction of halogenated organic pollutants: A critical review. *J. Hazard. Mater.* 2016, *313*, 85–102, doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.076
424. Cagnetta, G., Hassan, M.M., Huang, J., Yu, G., Weber, R. Dioxins reformation and destruction in secondary copper smelting fly ash under ball milling. *Sci. Rep.* 2016, *6*, 1–13, doi:10.1038/srep22925
425. Wiegel, J., Wu, Q. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls. *FEMS Microbiol. Ecol.* 2000, *32*, 1–15, doi:10.1111/j.1574-6941.2000.tb00693.x
426. Xu, Y., Gregory, K.B., VanBriesen, J.M. Microbial-catalyzed reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in Hudson and Grasse River sediment microcosms: Determination of dechlorination preferences and identification of rare *ortho* removal pathways. *Environ. Sci. Technol.* 2016, *50*, 12767–12778, doi:10.1021/acs.est.6b03892
427. Rodenburg, L.A., Du, S., Fennell, D.E., Cavallo, G.J. Evidence for widespread dechlorination of polychlorinated biphenyls in groundwater, landfills, and wastewater collection systems. *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44*, 7534–7540, doi:10.1021/es1019564
428. Rodenburg, L.A., Krumins, V., Curran, J.C. Microbial Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls, Dibenzo-*p*-dioxins, and -furans at the Portland Harbor Superfund Site, Oregon, USA. *Environ. Sci. Technol.* 2015, *49*, 7227–7235, doi:10.1021/acs.est.5b01092
429. Capozzi, S.L., Jing, R., Rodenburg, L.A., Kjellerup, B.V. Positive Matrix Factorization analysis shows dechlorination of polychlorinated biphenyls during domestic wastewater collection and treatment. *Chemosphere* 2019, *216*, 289–296, doi:10.1016/j.chemosphere.2018.10.151

430. Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., Gallardo, S. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochem.* 2005, *40*, 1999–2013, doi:10.1016/j.procbio.2004.08.006
431. Pieper, D.H., Seeger, M. Bacterial metabolism of polychlorinated biphenyls. *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 2008, *15*, 121–138, doi:10.1159/000121325
432. Totevová, S., Prouza, M., Brenner, V., Demnerová, K. Bakteriální degradace PCB, *Chem. Listy* 1997, *91*, 858–866
433. Fennell, D.E., Nijenhuis, I., Wilson, S.F., Zinder, S.H., Häggblom, M.M. *Dehalococcoides ethenogenes* Strain 195 Reductively Dechlorinates Diverse Chlorinated Aromatic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 2004, *38*, 2075–2081, doi:10.1021/es034989b
434. Parnell, J.J., Denef, V.J., Park, J., Tsoi, T., Tiedje, J.M. Environmentally relevant parameters affecting PCB degradation: Carbon source- and growth phase-mitigated effects of the expression of the biphenyl pathway and associated genes in *Burkholderia xenovorans* LB400. *Biodegradation* 2010, *21*, 147–156, doi:10.1007/s10532-009-9289-4
435. Needham, T.P., Payne, R.B., Sowers, K.R., Ghosh, U. Kinetics of PCB microbial dechlorination explained by freely dissolved concentration in sediment microcosms. *Environ. Sci. Technol.* 2019, *53*, 7432–7441, doi:10.1021/acs.est.9b01088
436. Payne, R.B., Ghosh, U., May, H.D., Marshall, C.W., Sowers, K.R. A Pilot-Scale Field Study: *In Situ* Treatment of PCB-Impacted Sediments with Bioamended Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2019, *53*, 2626–2634, doi:10.1021/acs.est.8b05019
437. Field, J.A., Sierra-Alvarez, R. Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environ. Pollut.* 2008, *155*, 1–12, doi:10.1016/j.envpol.2007.10.016
438. Martínez, P., Agulló, L., Hernández, M., Seeger, M. Chlorobenzoate inhibits growth and induces stress proteins in the PCB-degrading bacterium *Burkholderia xenovorans* LB400. *Arch. Microbiol.* 2007, *188*, 289–297, doi:10.1007/s00203-007-0247-4
439. Vrana, B., Dercová, K., Baláž, Š., Ševčíková, A. Effect of chlorobenzoates on the degradation of polychlorinated biphenyls (PCB) by *Pseudomonas stutzeri*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 1996, *12*, 323–326, doi: 10.1007/BF00340208
440. Hayat, A., Hussain, I., Soja, G., Iqbal, M., Shahid, N., Syed, J.H., Yousaf, S. Organic and chemical amendments positively modulate the bacterial proliferation for effective rhizoremediation of PCBs-contaminated soil. *Ecol. Eng.* 2019, *138*, 412–419, doi:10.1016/j.ecoleng.2019.07.038
441. Terzaghi, E., Alberti, E., Raspa, G., Zanardini, E., Morosini, C., Anelli, S., Armiraglio, S., Di Guardo, A. A new dataset of PCB half-lives in soil: Effect of plant species and organic carbon addition on biodegradation rates in a weathered contaminated soil. *Sci. Total Environ.* 2021, *750*, 141411, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141411
442. Urbaniak, M., Baran, A., Lee, S., Kannan, K. Effects of amendments of PCB-containing Hudson River sediment on soil quality and biochemical and growth response of cucumber (*Cucumis sativus* L. cv ‘Wisconsin SMR 58’). *Int. J. Phytoremediation* 2020, *22*, 1224–1232, doi:10.1080/15226514.2020.1754760
443. van Aken, B., Correa, P.A., Schnoor, J.L. Phytoremediation of polychlorinated biphenyls: New trends and promises. *Environ. Sci. Technol.* 2010, *44*, 2767–2776, doi:10.1021/es902514d
444. Passatore, L., Rossetti, S., Juwarkar, A.A., Massacci, A. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls (PCBs): State of knowledge and research perspectives. *J. Hazard. Mater.* 2014, *278*, 189–202, doi:10.1016/j.jhazmat.2014.05.051
445. Tigrini, V., Prigione, V., Toro, S. Di, Fava, F., Varese, G.C. Isolation and characterisation of polychlorinated biphenyl (PCB) degrading fungi from a historically contaminated soil. *Microb. Cell Factories* 2009, *8*, 1–14, doi:10.1186/1475-2859-8-5

446. Germain, J., Raveton, M., Binet, M.N., Mouhamadou, B. Screening and metabolic potential of fungal strains isolated from contaminated soil and sediment in the polychlorinated biphenyl degradation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2021, 208, 111703, doi:10.1016/j.ecoenv.2020.111703
447. Sage, L., Pérignon, S., Faure, M., Gaignaire, C., Abdelghafour, M., Mehu, J., Geremia, R.A., Mouhamadou, B. Autochthonous ascomycetes in depollution of polychlorinated biphenyls contaminated soil and sediment. *Chemosphere* 2014, 110, 62–69, doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.013
448. Mouhamadou, B., Faure, M., Sage, L., Marçais, J., Souard, F., Geremia, R.A. Potential of autochthonous fungal strains isolated from contaminated soils for degradation of polychlorinated biphenyls. *Fungal Biol.* 2013, 117, 268–274, doi:10.1016/j.funbio.2013.02.004
449. Germain, J., Raveton, M., Binet, M.-N., Mouhamadou, B. Potentiality of Native Ascomycete Strains in Bioremediation of Highly Polychlorinated Biphenyl Contaminated Soils. *Microorganisms* 2021, 9, 612, doi:10.3390/microorganisms9030612
450. Sadañoski, M.A., Benitez, S.F., Velázquez, J.E., Fonseca, M.I., Zapata, P.D., Levin, L.N., Villalba, L.L. Bioprocess conditions for treating mineral transformer oils contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs). *J. Environ. Chem. Eng.* 2020, 8, 104068, doi:10.1016/j.jece.2020.104068
451. Sadañoski, M.A., Tatarin, A.S., Barchuk, M.L., Gonzalez, M., Pegoraro, C.N., Fonseca, M.I., Levin, L.N., Villalba, L.L. Evaluation of bioremediation strategies for treating recalcitrant halo-organic pollutants in soil environments. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2020, 202, 110929, doi:10.1016/j.ecoenv.2020.110929

Poděkování

Ráda bych poděkovala především svému školiteli, prof. RNDr. Tomášovi Cajthamlovi, Ph.D., DSc., za odborné vedení disertační práce a podporu během doktorského studia. Poděkování patří také všem kolegům z Laboratoře environmentální biotechnologie Mikrobiologického ústavu AV ČR za pomoc při experimentální práci.

Přílohy

Publikace 1.....	79
Publikace 2.....	101
Publikace 3.....	115
Publikace 4.....	135